N° D'ORDRE : 2[u]

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Mention : *SCIENCES*

PAR

JEAN CLAUDIN

INGÉNIEUR-CHIMISTE, DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE LA VILLE DE MULHOUSE

1[re] THÈSE : *a)* **Contribution à l'étude des benzoylamino-anthraquinones et de leurs propriétés tinctoriales.**

b) **Etude des dibromanthraquinones et contribution à l'étude de la synthèse de l'alizarine de Graebe et Liebermann.**

2[me] THÈSE : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 7 Juillet *1921 devant la Commission d'examen.*

MM. HACKSPILL, *Président*
GAULT, STAEHLING, } *examinateurs*

MULHOUSE. — IMPRIMERIE ERNEST MEININGER

1921

N° D'ORDRE : 2[11]

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Mention : *SCIENCES*

PAR

JEAN CLAUDIN

INGÉNIEUR-CHIMISTE, DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE LA VILLE DE MULHOUSE

1re THÈSE : *a)* **Contribution à l'étude des benzoylamino-anthraquinones et de leurs propriétés tinctoriales.**

b) **Etude des dibromanthraquinones et contribution à l'étude de la synthèse de l'alizarine de Graebe et Liebermann.**

2me THÈSE : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 7 Juillet *1921 devant la Commission d'examen.*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MM. HACKSPILL, *Président*
GAULT, } *examinateurs*
STAEHLING, }

MULHOUSE. — IMPRIMERIE ERNEST MEININGER

1921

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen.....	MM.	BATAILLON E.,	*Professeur de Biologie Générale*
		DENJOY A.,	Mathématiques générales
		VALIRON G.	Calcul différentiel et intégral
		VILLAT H.	Mécanique
		FRÉCHET M.	Analyse supérieure
		ESCLANGON E.	Astronomie
		WEISS P.	Physique générale
		OLLIVIER H.	» »
		ROTHÉ E.	Physique du Globe
Professeurs....		MULLER P.	Chimie générale et Chimie physique
		HACKSPILL L.	Chimie minérale
		GAULT H.	Chimie organique
		TOPSENT E.	Zoologie et Anatomie comparée
		HOUARD C.	Botanique
		TERROINE E.	Physiologie générale
		de LAPPARENT J.	Pétrographie
		GIGNOUX M.	Géologie et Paléontologie
Secrétaire :		RENARD A.	

A

Mes chers Parents

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548023_0063

Le présent travail a été exécuté sous la direction de Monsieur BATTEGAY *à l'Ecole supérieure de Chimie de la ville de Mulhouse.*

Je tiens à remercier particulièrement mon distingué professeur, Monsieur BATTEGAY, *des conseils précieux qu'il n'a cessé de me donner et de l'intérêt, qu'il m'a toujours témoigné.*

Je me fais un devoir d'exprimer ma reconnaissance à MM. NOELTING *et* WILD *pour leur bienveillante sollicitude dont ils ont fait preuve durant les années où j'étais sous leur direction.*

INTRODUCTION

Frappés par la différence considérable des nuances que donnent l'α et β Benzoyl-aminoanthraquinone en teinture, nous avons entrepris une étude systématique et générale des dérivés benzoylés des mono- et diamino-anthraquinones. Nous avons été obligés de faire la synthèse dans cette intention des isomères encore inconnues de cette série. Le tableau ci-joint illustre les teintures des dérivés aminobenzoylés de l'anthraquinone sur coton.

Pour la préparation des dérivés diaminés de l'anthraquinone, produits intermédiaires et indispensables pour notre étude, il nous a paru intéressant d'examiner d'abord la voie qui passe par la nitration de l'anthraquinone. Cette étude fait l'objet de la première partie du présent travail.

La nitration ne permettant cependant pas d'obtenir pratiquement des produits purs, nous avons été appelés à synthétiser les diaminoanthraquinones par des procédés différents, consignés dans le chapitre III.

Pour certaines diaminoanthraquinones nous avons eu recours aux dérivés bromés correspondants. La littérature à ce sujet étant tout à fait incomplète et confuse, nous avons préparé toutes les dibromanthraquinones encore inconnues. (Chapitre II.)

Cette étude nous a également permis de revenir sur la synthèse classique de l'alizarine de Graebe et Liebermann. Nous démontrons que ces auteurs n'ont pas passé par la 1,2 dibromanthraquinone, comme la constitution de l'alizarine permettrait de le supposer.

La Dibromanthraquinone de Graebe et Liebermann est différente selon qu'ils broment directement l'anthraquinone ou qu'ils passent par l'anthracène bromé. Nous

développons les conclusions de ces faits dans ce même chapitre II.

En cours de travail surpris par une publication sur certaines dibrom- et dinitroanthraquinones de la part de M. Surendra Nath Dar[1], nous avons été amenés à soumettre cette publication à un examen critique afin d'élucider les divergences de résultats (Chapitre II).

La comparaison expérimentale des résultats obtenus en teinture avec les colorants nouveaux que nous avons obtenus, nous a permis d'envisager des considérations théoriques se rapportant aux phénomènes qui se produisent dans la teinture du coton avec les colorants dits « à cuve » et dont les différentes benzoylaminoanthraquinones sont des représentants typiques. Nous sommes arrivés à déterminer que l'affinité de ces représentants pour le coton est indépendante de la constitution.

Les considérations susdites ainsi que le moyen d'investigation permettant de doser la quantité de colorant fixé sur le coton, font l'objet du chapitre IV.

La cinquième partie comprend les conclusions de notre étude et explique l'influence des substituants dans la molécule anthraquinonique sur la coloration.

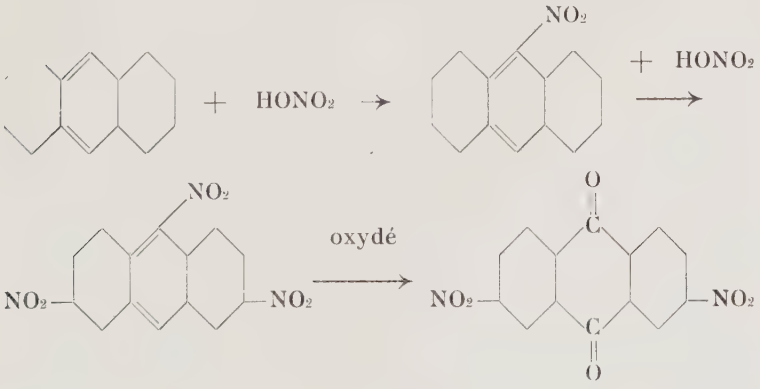
---

[1] Surendra Nath Dar (Soc. août 1920).

CHAPITRE I

Etude sur la dinitration de l'anthraquinone

Le premier dérivé nitré de l'anthraquinone a été obtenu par Fritzsche en 1869 (Zeitschr. f. ang. Chem.) en traitant l'anthracène par l'acide nitrique dilué à l'ébullition. Ce composé séparé de l'anthraquinone par cristallisation a été identifié par MM. Noelting & Wortmann (BB 39 - 638) comme 2.7 dinitroanthraquinone. Nous pouvons donc admettre qu'à côté de l'action purement oxydante de l'acide nitrique transformant la majeure partie de l'anthracène en anthraquinone, il y a formation du dérivé 9 mononitré de l'anthracène, qui est binitré



à son tour, le groupe nitro dirigeant en 3,6. Le composé est alors oxydé en dinitroanthraquinone 2,7. Le fait que nous ne retrouvons pas la dinitroanthraquinone 2.6 trouve son explication dans cet exposé.

En 1881 Boettger & Petersen soumirent l'anthraquinone à l'action de l'acide nitrique sulfurique (A 160, 145) et obtinrent un produit de réaction répondant à la com-

position d'une dinitroanthraquinone, dans laquelle ils supposèrent les 2 groupes nitros occupant la même position que les 2 groupes hydroxyles dans l'alizarine.

Roemer reprit cette étude en 1883 (B B 16, 363) et identifia dans le composé de binitration obtenu d'après Boettger & Petersen la 1.5 dinitroanthraquinone.

En 1906 Noelting & Wortmann dans leur travail déjà mentionné reconnurent les 1.5 et 1.8 dinitroanthraquinones à côté d'autres isomères non identifiées. D'après le brevet D P 167 699 (Friedl. VIII 266) les Farbwerke Hoechst avaient isolé par des cristallisations fractionnées les 1.5 - 1.8 - 1.6 - 1.7 - 2.6 et 2.7 dinitroanthraquinones.

MM. Noelting & Wortmann avaient réduit la dinitroanthraquinone obtenue d'après Boettger & Petersen et séparé la 1.5 diamino anthraquinone des autres isomères, s'appuyant sur l'insolubilité de son sulfate dans $H_2 SO_4$ 50 % ; les isomères séparées de la 1.5 diamino anthraquinone ont été acétylées et la 1.8 diacétyldiamino anthraquinone séparée par cristallisation. Par dés-acétylation ils obtinrent la 1.8 diaminoanthraquinone. La recherche des autres isomères se formant à la dinitration de l'anthraquinone consiste donc à caractériser dans les eaux-mères les diaminoanthraquinones correspondantes. Il est à remarquer que pour la séparation de la 1.8 diaminoanthraquinone l'acétylation n'est pas nécessaire, car se trouvant en quantité prépondérante parmi les autres isomères, elle peut être séparée en grande partie par une cristallisation dans un solvant approprié par exemple le toluène, tandis que les isomères restent dans les eaux-mères. Ces isomères ont été diazotés d'après Witt en solution d'acide sulfurique 96 %, puis en chauffant à l'ébullition la solution des Diazo, on transforme les diaminoanthraquinones en dioxyanthraquinones correspondantes dont les 10 isomères prévues par la théorie sont connues. Moyennant leurs propriétés physiques et chimiques leur séparation a pu être bien effectuée. Ont été identifiées ainsi les 1.8 - 1.6 - 1.7 - 2.6 - 2.7 dioxyanthraquinones.

Partie expérimentale :

1° La dinitration de l'anthraquinone :

On dissout 145 gr. d'anthraquinone dans 357 cm_3 H_2SO_4 96 % et fait couler lentement 157.3 gr. HNO_3 92 % de sorte que la température ne dépasse pas les 50 °. Après quelque temps on verse sur glace, filtre, lave à l'eau et sèche. On obtient une poudre jaune (203 gr.) du P F 280 - 295 (pas net) constituant le mélange des dinitro-anthraquinones.

2° La réduction s'effectue soit par le sulfure de sodium (Noelting & Wortmann) soit par le stannite de soude (Roemer). Les hydroxylamines forment un terme de passage très important, caractérisé par une forte coloration bleu-verte, P F 236 °. On obtient ainsi le mélange des diaminoanthraquinones constituant une poudre rouge.

3° On procède à la séparation de l'1.5 diaminoanthraquinone d'après Noelting & Wortmann par l'acide sulfurique 50 %. La 1.5 diaminoanthraquinone est précipitée à l'état de sulfate tandis que les autres isomères restent en solution. En diluant fortement le filtrat, on précipite les diaminoanthraquinones. On sépare par filtration les produits précipités et neutralise le filtrat coloré en rose, par l'ammoniaque. Après quelques heures il cède des flocons constitués par la 2.6 diaminoanthraquinone (2 gr.) du P F $\leq$ 300° se dissolvant dans H_2SO_4 96 % en jaune-vert. Par la diazotation en sol. de H_2SO_4 96 % et décomposition du diazo en solution aqueuse à chaud, on obtient la dioxyanthraquinone correspondante qui est soluble en rouge dans l'alcali, forme une laque de Ba et Ca rouge et insoluble dans l'eau, de P F $\geq$ 300 °, insoluble dans le benzène, peu soluble dans l'acide acétique glacial. Toutes ces propriétés sont celles de la 2.6 dioxyanthraquinone.

Par l'acétylation d'après Noelting & Wortmann ou par simple cristallisation on peut séparer la 1.8 diaminoanthraquinone des autres isomères sous forme d'une poudre rouge de P F 245 ° qui par cristallisation s'obtient à l'état de pureté. Cette 1.8 diamino - A. se diazote difficilement. Par la décomposition du diazo en solution

aqueuse on obtient la 1.8 dioxyanthraquinone de P F 189°.

Les eaux-mères soit de l'acétylation soit de la cristallisation contiennent des isomères non identifiées ; par addition d'eau et dés-acétylation, ou par l'évaporation on obtient les diamino isomères à l'état d'une poudre rouge du P F 250 ° (20 gr.).

On les dissout dans 5 parties $H_2 SO_4$ 96 % et ajoute la quantité calculée de $Na NO_2$ solide, verse après quelque temps sur glace et chauffe à ébullition la solution aqueuse pour décomposer les diazo formés. Ils se séparent en flocons jaunes (10 gr.) que l'on purifie en filtrant leur dissolution rouge dans la soude caustique diluée à chaud.

On reprécipite les dioxyanthraquinones par un acide et les traite à l'état fraichement précipité par de la baryte à l'ébullition.

On filtre à chaud et procède ainsi à une première séparation des dioxyanthraquinones en 2 groupes, dont un, constitué par la solution, et qui se compose des sels barytiques solubles dans l'eau, et l'autre, le résidu, qui se compose des laques barytiques insolubles dans l'eau.

Analyse du filtrat constitué par les sels barytiques des dioxyanthraquinones :

La solution sépare après 48 heures des cristaux rouges constitués par la laque barytique de la 1.7 dioxyanthraquinone, qui à l'état fraichement précipitée est soluble dans l'hydrate de baryum à chaud. On les sépare par filtration et transforme par un acide le sel barytique en dioxyanthraquinone. A l'état sec celle-ci constitue une poudre jaune de P F 239 ° (2.1 gr.) assez soluble dans l'acide acétique glacial, peu soluble dans le benzène formant avec la chaux une laque de Calcium insoluble dans l'eau. Acétylée par un excès d'anhydride acétique en présence d'une goutte d'acide sulfurique 96 % on obtient la 1.7 diacétyldioxyanthraquinone du P F 197°.

Le filtrat séparé de la 1.7 dioxyanthraquinone précipite par un acide des flocons jaunes qui filtrés et séchés constituent une poudre jaune du P F $\geq$ 300° (2 gr.) facilement soluble à chaud et à froid dans l'hydrate de Ca et

Ba avec coloration rouge. Ces propriétés sont celles de la 2.7 dioxyanthraquinone.

Analyse du résidu constituant les laques de Ba des dioxyanthraquinones insolubles dans l'eau :

Par un acide on met en liberté des dioxyanthraquinones sous forme d'une poudre jaune. Par des cristallisations fractionnées du benzène on arrive à séparer 3 produits.

Le plus soluble à l'état brut a un P F de 180° (1.8 gr.) et possède toutes les propriétés de la 1.8 dioxyanthraquinone.

En continuant l'extraction on sépare la 1.6 dioxyanthraquinone sous forme d'une poudre jaune du P F 260° soluble en jaune-brun dans l'acide sulfurique 96 %. Par addition d'acide borique cette solution sulfurique devient plus rouge.

Cette dioxyanthraquinone est peu soluble dans l'acide acétique glacial, sa laque de calcium est rouge et insoluble dans l'eau.

Le résidu insoluble dans le benzène l'est également dans l'alcool. Il est constitué par la 2.6 dioxyanthraquinone (2 gr.) P F = 330°.

En résumé nous constatons un nombre assez grand d'isomères se formant à la binitration.

En quantité prépondérante se forment les 1.5 et 1.8 dinitroanthraquinones (chacune forme 37 % de la totalité).

Les autres 4 isomères en quantité à peu près égale constituent les 26 % du restant. Une séparation pratique semble de ce fait peu probable.

CHAPITRE II

Les dérivés bromés de l'anthraquinone.

L'étude de la dinitration de l'anthraquinone nous renseigne que nous ne pouvons pratiquement pas obtenir des produits purs. Nous sommes obligés de chercher des voies différentes pour la synthèse des diaminoanthraquinones autres que les isomères 1,5 et 1,8.

Dans cette intention les dérivés dibromés de l'anthraquinone paraissent particulièrement aptes comme produits intermédiaires pour la préparation des diaminoanthraquinones.

L'insuffisance de la littérature à ce sujet nous a amenés à consacrer une étude aux dérivés bromés de l'anthraquinone.

Les dérivés bromés de l'anthraquinone étaient jusqu'à présent peu connus et les quelques isomères préparés n'étaient en partie pas identifiés.

La Bromuration directe de l'anthraquinone.

L'anthraquinone est réfractaire à l'action du brome à froid. Par l'action directe du brome sur l'anthraquinone en tube scellé à 100°, Graebe et Liebermann, (Annales 7, 289) *préparèrent une dibrome anthraquinone* qu'ils supposèrent identique à celle obtenue par l'oxydation du tetrabromanthracène, et au moyen de laquelle ils avaient cru préparer la 1,2 dioxyanthraquinone. Cette même dibromanthraquinone a été préparé par Diehl (BB 11,181) en chauffant une partie d'anthraquinone avec 1 ½-2 p de brome en présence d'iode en tube scellé à 160°. Le produit ainsi obtenu avait le PF 236,5°. Par le même pro-

cédé, Perkin a obtenu un produit plus pur, du PF 245° (Soc. 37,555). En répétant la bromuration directe de l'anthraquinone nous avons pu identifier la 2,7 dibrome anthraquinone comme unique produit de formation.

La Dibromanthraquinone de Graebe et Liebermann.

Graebe et Liebermann ont également préparé un dérivé dibromé de l'anthraquinone. Par l'action du brome sur l'anthracène en solution de chloroforme. Ils obtiennent ainsi le 9,10 dibromanthracène.

En exposant celui-ci à des vapeurs de brome il additionne encore 4 atomes de brome et donne naissance au dibromanthracène tetrabromure d'Anderson. Celui-ci perd par l'action de la potasse alcoolique 2 molécules d'acide bromhydrique et ce tetrabromanthracène se transforme par oxydation en une dibromanthraquinone. Par l'action de l'alcali en fusion, Graebe et Liebermann avaient transformé leur dibromanthraquinone en alizarine et, celle-ci étant la 1,2 dioxyanthraquinone, ils attribuaient à la dibromanthraquinone la constitution de l'anthraquinone substituée en 1 et 2 par 2 atomes de brome.

Or c'est un fait que les substituants en α de l'anthraquinone sont bien plus mobiles que ceux en position β. Ainsi le brome en α traité par un alcoolat alcalin donne lieu à la double décomposition suivante :

$$C_{14}H_7O_2Br_{\alpha} + NaOCH_3 \rightarrow C_{14}H_7O_2OCH_{3\,\alpha} + NaBr.$$

Cette réaction est négative pour la dibromanthraquinone de Graebe et Liebermann. Il était donc à prévoir que les *deux* atomes de brome se retrouvent en β. Grandmougin et Sack[1] ont synthétisé la 2,3 dibromanthraquinone et par comparaison se sont prononcés pour l'identité des deux produits.

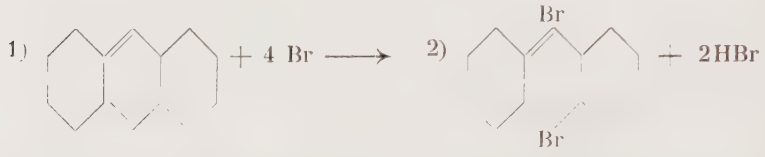
La 2,3 dibromanthraquinone avait également été préparée par Battegay et Claudin[2] indépendemment de

---

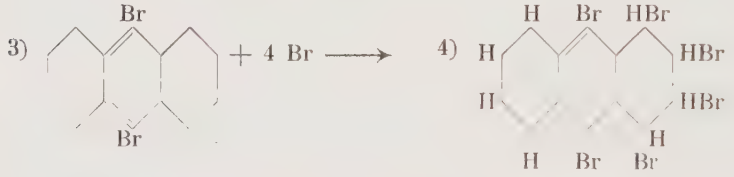
[1] Communication privée du 20 déc. 1920.

[2] Les Dibromanthraquinones. Bulletin de la Soc. Ind. de Mulhouse, séance 1. XII 20.

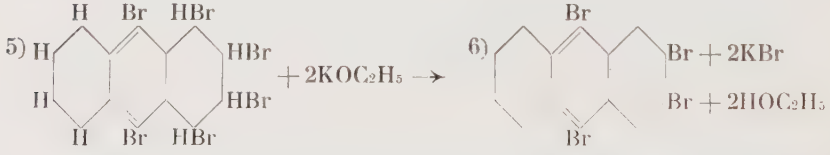
MM. Grandmougin et Sack. La réaction de la formation de la dibromanthraquinone de Graebe et Liebermann a été illustrée par Grandmougin et Sack de la manière suivante : L'anthracène agit sur 4 atomes de brome en formant le 9,10 dibromanthracène et 2 molécules d'acide bromhydrique



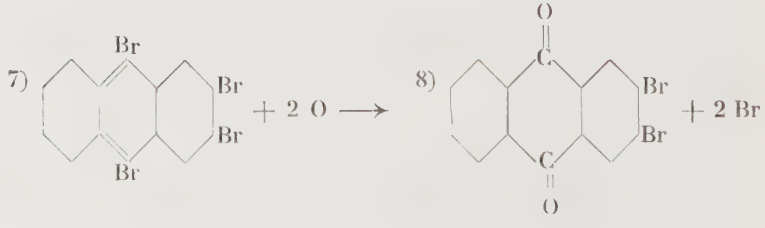
Le 9,10 dibromanthracène additionne 4 atomes de brome dans le même noyau :



Le « dibromanthracène tetrabromure » perd par l'action de la potasse alcoolique 2 molécules d'acide bromhydrique :

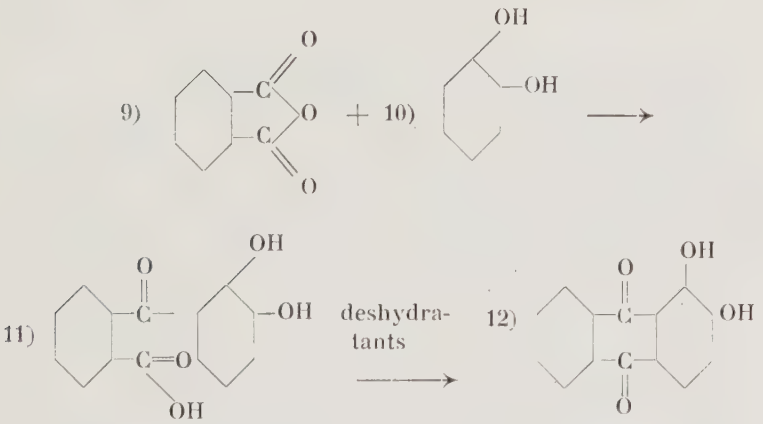


par oxydation on transforme le tetrabromanthracène en dibromanthraquinone identifiée avec la 2,3 dibromanthraquinone préparée par synthèse.

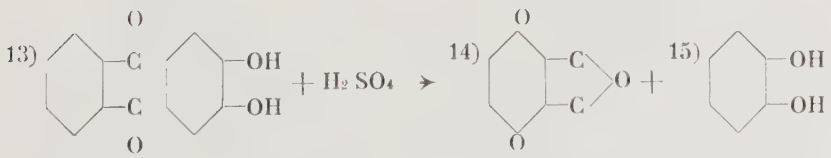


Nous avons constaté que la 2,3 dibromanthraquinone fournit très probablement par l'action de la potasse caustique en fusion de l'alizarine. On peut constater que la 2,3 dioxyanthraquinone (hystazarine) subit la même transformation par l'alcali en fusion en donnant très probablement la 1,2 dioxyanthraquinone.

Cette réaction avait été déjà réalisée en milieu d'acide sulfurique concentré. Elle trouve son explication dans le fait que l'anhydride phtalique se condense avec la pyrocatéchine en formant intermédiairement l'ac. 1'2' dioxybenzoylbenzoique et ensuite de l'alizarine

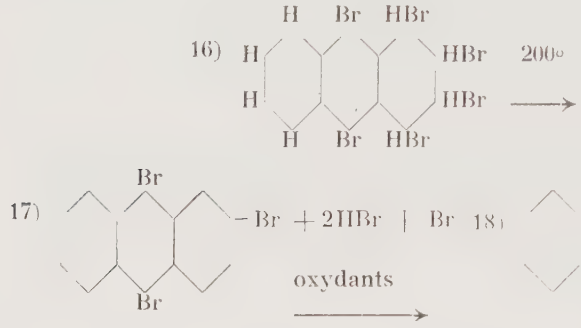


l'hystazarine subit par l'action de l'acide sulfurique une décomposition en anhydride phtalique et pyrocatéchine qui alors forment de l'alizarine d'après la réaction mentionnée précédemment.



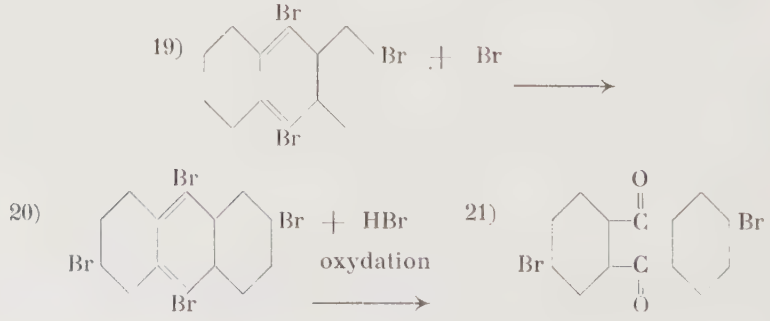
Graebe et Liebermann avaient obtenu en chauffant à 200° le dibromanthracène-tetrabromure, le tribrom-

anthracène identifié par sa transformation en β bromanthraquinone.



La 2,6 dibromanthraquinone.

En répétant ce travail, Keuffler et Imhof (thèse Zurich Univ. et BB 1904, 4707) constatèrent la formation d'un tetrabromanthracène différent de celui obtenu par Graebe et Liebermann (6). Par l'oxydation ils obtinrent une nouvelle dibromanthraquinone qu'ils ont identifiée avec la 2,6 dibromanthraquinone obtenue en remplaçant dans la 2,6 diaminoanthraquinone les 2 groupes aminos par le brome d'après Sandmeyer. Probablement que la décomposition pyrogénée du dibromanthracène tétrabromure conduit d'abord uniquement à la formation du 2,9,10 tribromanthracène et que le brome formé dans la réaction agit en substituant. Comme il ne peut entrer en position α à cause du voisinage immédiat des atomes de brome en 9 et 10 il entre en position β.

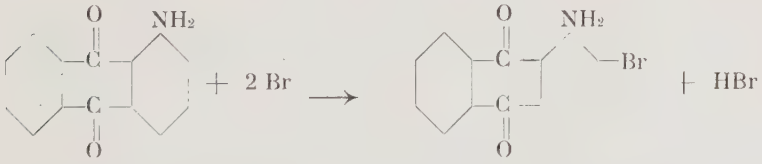


La bromuration du 2,9,10 tribrome anthracène est donc semblable à celle de l'anthraquinone avec cette différence que dans le cas du 2,9,10 tribromanthracène la nouvelle substitution se fait en 6 tandis que dans le cas de l'anthraquinone la deuxième substitution se fait en 7.

La 1,2 dibromanthraquinone.

Par l'action de l'acide nitrique sur l'anthraquinone on n'a pu obtenir jusqu'à présent que la 1 nitroanthraquinone. Il est très probable qu'en petite quantité il se forme également la 2 nitroanthraquinone, car à la dinitration nous avons démontré la présence de produits nitrés en position β.

Par la réduction on obtient la 1 aminoanthraquinone qui industriellement se prépare par le remplacement du groupe sulfo contre amino dans la 1 sulfoanthraquinone en la chauffant à 200° sous pression avec une solution concentrée d'ammoniaque. Par l'action ménagée du brome sur celle-ci on obtient, d'après le brevet D P 160 169 (Friedl. VIII 279) la 1 amino 2 bromanthraquinone; le chlore agit dans le même sens.



En remplaçant le groupe amino contre le brome on obtient la 1.2 dibromanthraquinone.

Partie expérimentale : On introduit dans une suspension de 20 gr. de 1 aminoanthraquinone dans 500 gr. d'ac. ac. crist. lentement 15 gr. de brome dissous dans 100 gr. d'ac. ac. crist., on chauffe ensuite lentement à ébullition. En refroidissant la 1 amino 2 bromanthraquinone cristallise en aiguilles rouge-orangées du P F 180°.

Pour être certain que ce n'est pas un mélange de 1 aminoanthraquinone et 1 amino 2,4 dibromanthraquinone on le dissout dans $H_2 SO_4$ 96 % et fait des précipitations

fractionnées par l'eau ; toutes les fractions avaient le même P F.

On dissout 5 gr. de 1 amino 2 bromanthraquinone dans 200 cm³ d'ac. ac. crist.. ajoute 2 cm³ d'acide sulfurique 96 % et 10 gr. de nitrite d'amyle en ne dépassant pas les 12°. A mesure que la diazotation se produit, la couleur de la solution passe du rouge à l'orangé ; après 1 heure, la diazotation est terminée, le diazo copule avec facilité avec le sel R. On verse lentement cette solution dans une solution tiède de 20 gr. CuBr dans 100 cm³ HBr 50 %. La décomposition du diazo est rapide. La solution prend la coloration verte de l'acétate de cuivre. On chauffe quelque temps à ébullition et filtre la 1,2 dibromeanthraquinone séparée après refroidissement ; elle constitue des aiguilles olives que l'on purifie par 2 cristallisations de l'anisol. P F 223° ; la solution dans l'acide sulfurique 96 % est jaune-orangée.

Dosage : 0,2343 gr. subst. donnent 0,0271 gr. H^2O et 0,3938 gr. CO^2

calculé 45,91 % C 1,6 % H 43,72 % Br
obtenu 45,81 - - 1,3 - - 44,01 - - (Carius).

En chauffant la 1,2 dibromanthraquinone en tube scellé avec de la chaux à 200° pendant 8 heures il se forme la laque calcique de l'alizarine. Par un acide on peut mettre l'alizarine en liberté et l'identifier par son P F et la coloration violette de son sel sodique.

Traitée à la potasse en fusion la 1,2 dibromanthraquinone se décompose lentement et donne à l'air des produits bruns d'oxydation.

La 1,3 dibromanthraquinone.

L'action plus énergique du brome sur l' 1 aminoanthraquinone en solution de nitrobenzène mène à la 1 amino 2,4 dibromanthraquinone (DP 115048) elle constitue des cristaux rouges du P F 222°. A l'analyse nous avons obtenu 41,90 % brome
calculé 41,95 - - -.

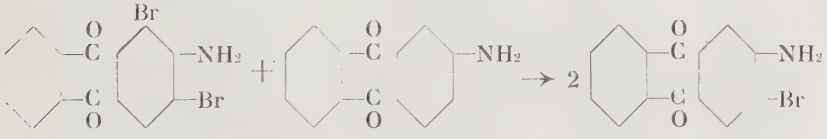
En éliminant le groupe amino par diazotation et réduction du diazo par l'alcool, Ullmann et Eiser ont obtenu la 1,3 dibromanthraquinone (BB 49,2154).

En chauffant la 1,3 dibromanthraquinone en tube scellé à 225° avec de la chaux pendant 8 heures on obtient la laque calcique de la purpuroxanthine, qui traitée à l'acide chlorhydrique régénère la purpuroxanthine identifiable à son P F, sa solubilité dans le benzène et l'alcool, la coloration rouge-orangée de son sel de soude.

Par l'action du brome en excès sur la : β aminoanthraquinone on obtient d'après Scholl la 1,3 dibrome, 2 aminoanthraquinone. Celle-ci donne par élimination du groupe amino par diazotation et réduction du diazo également naissance à la 1,3 dibrome-anthraquinone (Ullmann BB 49,2154).

La 2,3 dibromanthraquinone.

Le fait que le brome en position 1 est labile dans la 1,3 dibrome, 2 aminoanthraquinone a été reconnu déjà dans les brevets D P 261271 et 261270 (Friedl. XI 559); en faisant agir 1 molécule de 1,3 dibrome 2 aminoanthraquinone sur 1 molécule de 2 aminoanthraquinone on obtient en sol. d'acide sulfurique 96 % à 180°, 2 molécules de 2 amino 3 brome-anthraquinone en excellent rendement :



Dans ce dérivé le remplacement du groupe amino contre le brome conduit à la 2,3 dibrome-anthraquinone.

Partie expérimentale. On introduit par petites portions 12 gr. de $NaNO^2$ dans une suspension de 20 gr. de 2,3 aminobromanthraquinone dans 150 cm^3 H^2SO^4 96 %. Après $^1/_2$ heure on verse sur glace. Le diazo se sépare en flocons rouges que l'on sépare par filtration et suspend dans 150 cm^3 HBr 50 %.

Cette solution est alors versée dans une solution de 20 gr. de Cu^2Br^2 dans 150 cm^3 HBr 50 %. Le diazo se

décompose assez rapidement. En chauffant encore ½ h. à ébullition la formation de la 2,3 dibrome-anthraquinone est complète. On dilue d'eau, filtre, lave à l'eau ammoniacale pour éliminer les traces d'oxybrome-anthraquinone formées et sèche.

Rendements 19 gr., P F brut 255° on purifie par cristallisations dans l'anisol et obtient la 2,3 dibrome-anthraquinone sous forme d'aiguilles olives du P F 281° solubles dans l'ac. sulfurique 96% en jaune.

Dosage. 0,2038 gr. substance ⟶ 0,2085 gr. Ag Br (Carius)

calculé 43,72% Br

obtenu 43,51 - -.

Les dibrome-anthraquinones homonucléaires 12-13, et 2,3 avaient été préparées indépendemment de nous par Grandmougin et Sack d'après une communication privée des auteurs. La guerre avait empêché la publication de leurs travaux terminés en 1914. Ullmann et Eiser ont alors préparé à leur insu la 1,3 dibrome-anthraquinone (BB 49,2154).

La transformation de la 2,3 dibrome-anthraquinone en hystazarine se produit par l'action de la chaux en tube scellé à 220° pendant 14 h. On obtient d'abord la laque calcique de l'hystazarine qui par un acide régénère l'hystazarine identifiable à son P F ⩾ 300, à la coloration bleue de son sel sodique, qui est parfois voilée par des produits bruns d'oxydation, et à la coloration verte obtenue par le chlorure ferrique en solution alcoolique. Par l'action de l'acide sulfurique à chaud on transforme cette dioxy-anthraquinone en alizarine (voir plus haut).

La 1,4 dibromanthraquinone.

Par la chloruration de l'acétylaminoanthraquinone on obtient d'après le brevet de la BASF (D P 199758 Friedl. IX 706) uniquement la 1 acétylamino 4 chlor-anthraquinone. Or malgré nos recherches il a été impossible de procéder de façon identique avec la bromuration. En effet le brome en quantité théorique n'agit pas sur l' 1 acétaminoanthraquinone et en excès il conduit à

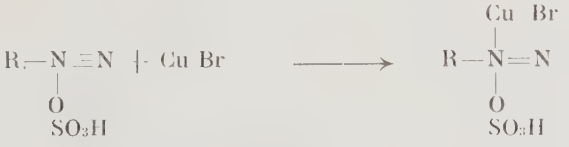
1 amino 24 dibromanthraquinone. L'acide bromhydrique formé dans la réaction saponifie le groupe acétyle et le brome agit alors sur la 1 aminoanthraquinone en formant la 1 amino 2,4 dibromanthraquinone.

Si l'on cherche à neutraliser l'effet de l'acide bromhydrique par l'acétate de soude le brome n'agit pas du tout.

Par remplacement du groupe amino dans la 1 aminoanthraquinone contre le brome d'après Sandmeyer ou par l'action du brome sur la 1 sulfoanthraquinone en tube scellé on obtient la 1 brome-anthraquinone. Par la nitration de celle-ci on obtient d'après le brevet D P 137782 (Friedl. VI 1304) la 1 brome 4 nitroanthraquinone. Or celle-ci est souillée de produits de dinitration que nous n'avons pas identifiés. En remplaçant le groupe amino contre le brome dans la 1 amino 4 nitroanthraquinone on obtient la 1 brome- 4 nitroanthraquinone à l'état très pur.

Partie expérimentale: *Préparation de la 1 brome- 4 nitroanthraquinone.* On mélange 20 gr. de 1 nitro-4 aminoanthraquinone avec 200 cm^3 H^2 SO^4 96 % et introduit à 10° par petites portions 12 gr. de nitrite de soude la solution devient plus limpide dans l'espace de 2 heures puis on verse sur glace et après 1 heure on filtre le diazo formé.

On l'empâte ensuite avec 150 cm^3 HBr 50 % et verse ce mélange dans une solution tiède de 15 gr. CuBr dans 150 cm^3 HBr 50 %. Il se forme un précipité noir qui est le composé d'addition du sel diazonium avec le bromure cuivreux d'après ce chéma:



Celui-ci est peu stable et fournit par sa décomposition, favorisée par la chaleur la 1 brome 4 nitroanthraquinone,

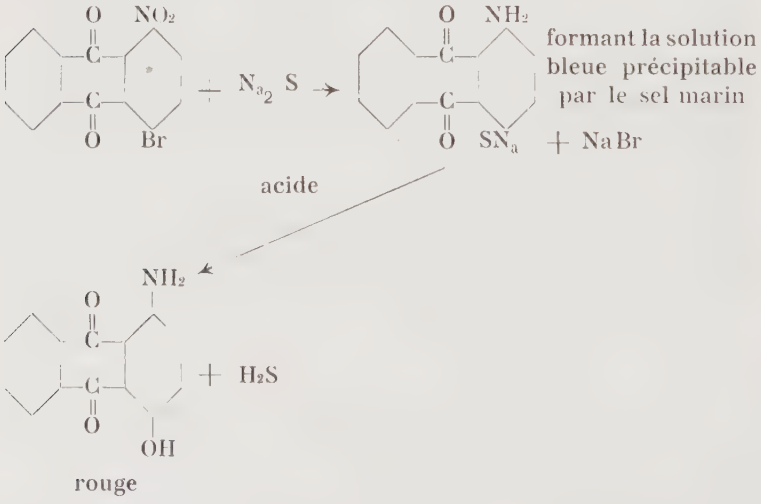
On dilue avec de l'eau, filtre le produit formé, lave et sèche, P F du produit brut 237° (rendement 90 %)

purifié par cristallisations dans l'anisol, il constitue de belles aiguilles jaune-orangées P F 243°

0,2499 gr. subst. ⟶ 0,1398 gr. Ag Br (Carius)
calculé 24,1% Br
obtenu 23,8 - -

La réduction de la 1 brome- 4 nitroanthraquinone devait donner de l'avis des auteurs la 1 brome- 4 amino-anthraquinone, or il n'en est rien. Le brome est rendu très labile par la présence du groupe nitro et est éliminé par les réducteurs contre un atome d'hydrogène. Avec le sulfure de sodium comme réducteur on obtient à chaud une solution parfaite de couleur bleu-violette.

Par addition de sel marin les flocons bleus sont précipités et passent sous l'influence de l'acide carbonique de l'air au rouge. Le même précipité bleu passe également au rouge par l'action d'un autre acide en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Il reste ensuite rouge même en faisant une nouvelle addition d'alcali. La réaction se passe probablement de la façon suivante :



Le brome qui se retrouve à l'état d'anion après la réduction est décelable par le nitrate d'argent.

La réduction en solution acide élimine également le brome contre un hydrogène. Ces derniers temps une

méthode de préparation de 1 amino- 4 brome anthraquinone a été publiée par la B. A. S. F. qui consiste à bromer la 1 amino- 2 sulfoanthraquinone et de désulfoner prudemment par l'acide sulfurique de moyenne concentration à chaud.

La 1,4 dibrome-anthraquinone peut être préparée en remplaçant simultanément les 2 groupes amino par le brome dans la 1,4 diaminoanthraquinone, préparée par Noelting et Wortmann (B B 39,638).

La bisdiazotation d'une diamine ayant les 2 groupes amino dans le même noyau n'est pas réalisable dans la série du benzène et du naphtalène. Elle est par contre possible, il est vrai, avec des rendements médiocres dans la série de l'anthraquinone.

Partie expérimentale: On traite la solution de 2 gr. de 1,4 diaminoanthraquinone dans 10 cm^3 d'acide sulfurique 96 °/₀ par 2 gr. de nitrite de soude, et verse après ½ heure sur 50 gr. de glace. On introduit cette solution, troublée par le sel diazonium peu soluble, après 1 h. dans une solution chaude de 10 gr. CuBr dans 75 cm^3 HBr 50 °/₀. Après 1 heure la décomposition du diazo est complète. On dilue d'eau, filtre le produit de réaction, lave à l'eau ammoniacale pour éliminer les oxyanthraquinones formées et sèche. Par la distillation dans le vide on sépare la 1,4 dibrome-anthraquinone de la résine qui l'accompagne. Elle forme des cristaux orangées du P F 195°

0,1147 gr. subst. ⟶ 0,1190 gr. Ag Br (Carius)
calculé = 43,7 °/₀ Br
obtenu = 44,1 - -.

La 1,5 dibromanthraquinone.

Le groupe sulfo dans l'anthraquinone est très mobile et se laisse remplacer par le chlore en solution aqueuse, cela fait l'objet du brevet D. P. 205 195.

Le remplacement du sulfo par le brome nécessite des températures de 200° en tube scellé.

C'est ainsi qu'on peut préparer la 1,5 dibrome-anthraquinone en partant de la 1,5 disulfoanthraquinone. La sulfonation de l'anthraquinone par l'acide sulfurique

fumant mène à des dérivés sulfonés ayant le groupe sulfo en position β. En présence de sels de mercure on peut obtenir à la disulfonation de l'anthraquinone les dérivés disulfonés substitués en 1,5 et 1,8.

En chauffant 1 mol. de 1,5 anthraquinone disulfoné avec 4 mol. de brome en tube scellé à 200° on obtient en excellent rendement la 1,5 dibromanthraquinone qui purifiée dans l'anisol constitue de belles aiguilles jaune-or du P F 292°, se dissolvant en orangé dans l'acide sulfurique 96 °/₀.

Dosage : 0,1998 gr. subst. ⟶ 0,2064 gr. Ag Br (Carius)
calculé 43,72 °/₀ Br
obtenu 43,98 - - (Carius).

La 1,8 dibromanthraquinone.

En procédant de même avec l'ac. anthraquinone 1,8 disulfonique on obtient, mais en rendements inférieurs la dibromanthraquinone 1,8 qui après plusieurs cristallisations dans l'anisol constitue des aiguilles jaune-or du P F 230°

calculé 43,72 °/₀ Br 0,2047 gr. subst. ⟶ 0,2121 gr. Ag Br
obtenu 44,1 °/₀ Br (Carius).

Si les groupes sulfos se trouvent en β la transformation pas l'action du brome en dibromanthraquinone n'a pas pu être bien réalisée.

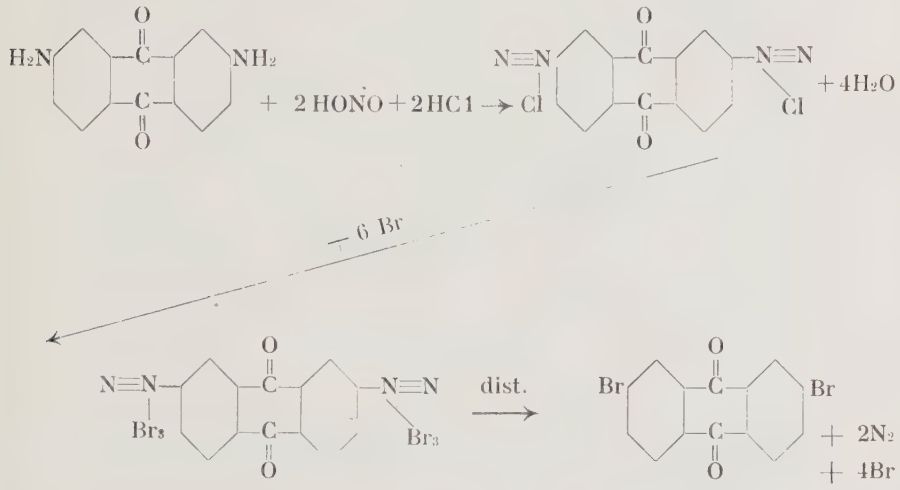
La 2,7 dibromanthraquinone.

La 2,7 dibromanthraquinone s'obtient en remplaçant les groupes amino de la 2,7 diaminoanthraquinone contre le brome d'après Sandmeyer.

Elle avait été préparée par Crinsoz (thèse de doctorat de l'Université de Zurich) mais son travail n'est pas encore publié. Il nous a été communiqué après notre première publication (Bulletin de l'Association des Chimistes de l'industrie textile) par M. Grandmougin.

Crinsoz avait diazoté la 2,7 diaminoanthraquinone et formé le perbromure par l'action du brome sur le diazo.

A la distillation le perbromure de diazonium est décomposé et donne naissance à la 2,7 dibromanthraquinone.



Partie expérimentale : On dissout 1 gr. de 2,7 diaminoanthraquinone dans 5 gr. d'ac. sulfurique 96 °/₀ et introduit à froid 2 fois la quantité calculée en nitrite de soude. Après ½ heure on verse sur glace, laisse reposer 1 heure et verse ensuite cette solution dans une solution chaude de Cu Br dans l'acide bromhydrique 50 °/₀.

Après 1 heure la décomposition du diazo est parfaite ; on dilue d'eau, filtre, lave et sèche, P F du produit brut 210 °.

On ne réussit pas par des cristallisations à la purifier complètement. Par une distillation dans le vide et recristallisation dans l'anisol on l'obtient en magnifiques paillettes jaune-claires du P F 250°.

0,2020 gr. subst. ⟶ 0,2072 gr. Ag Br (Carius)

calculé 43,72 °/₀ Br

obtenu 43,65 - -.

La 2,7 dibromanthraquinone se dissout dans l'acide sulfurique en orangé et est reprécipitée par l'eau en flocons blancs. Ce même composé s'obtient également ainsi qu'il a été démontré au début de cette étude par l'action du brome sur l'anthraquinone en tube scellé comme unique produit de réaction. Dans le lexique de Richter la 2,7

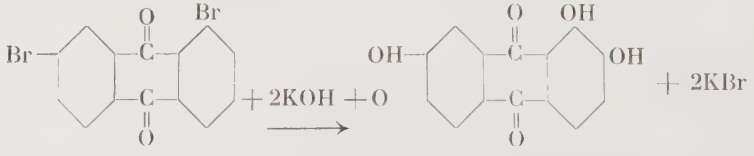
dibromanthraquinone se trouve mentionnée d'une façon erronée à la place de la 2,7 dibromphénanthrènequinone.

Partie expérimentale: On chauffe en tube scellé à 170° pendant 8 h. un mélange intime de 1 mol. d'anthraquinone et 4 atomes de brome en présence d'une trace d'iode. En ouvrant il se dégage de grandes quantités d'acide bromhydrique. Le résidu parait brun et fond à 210° après une recristallisation du benzène il a le P F 242°, puis recristallisé de l'anisol et à l'état de pureté le P F 252°. Mélangé avec la 2,7 dibrome-anthraquinone obtenue en partant de la 2,7 diamino-anthraquinone il ne donne pas d'abaissement de point de fusion. Par l'action de l'alcali en fusion il se transforme en anthrapurpurine. En effectuant la bromuration à une température plus élevée il y a décomposition et formation d'une masse goudronneuse. Curieusement la présence d'eau qui aurait dû absorber l'acide bromhydrique formé dans la réaction, empêche l'action du brome.

La 1,6 dibromanthraquinone.

Clauss a préparé par la nitration de l'acide 2 anthraquinone sulfonique les 1,6 et 1,7 nitrosulfo anthraquinones qui se laissent séparer par leur différente solubilité dans l'eau.

Si l'on chauffe la 1,6 nitrosulfoanthraquinone (1 mol.) avec du brome (4 mol.) en tube scellé à 210° pendant 8 heures on obtient la 1,6 dibromanthraquinone. Elle forme des cristaux jaunes du P F 204, soluble dans l'acide sulfurique 96% avec coloration jaune-orangée. Par l'action de l'alcali en fusion en présence d'air elle se transforme en flavopurpurine.



Dosage: 0,2156 gr. subst. ⟶ 0,2239 gr. Ag Br
calculé 43,72% Br (Carius)
obtenu 44,2% Br.

Cette même dibromanthraquinone s'obtient par la 1,6 diaminoanthraquinone, en remplaçant les groupes amino contre le brome d'après Sandmeyer. Le mode opératoire est identique à celui de la 2,7 dibromanthraquinone.

La 1,7 dibromanthraquinone.

En chauffant la 1,7 nitrosulfoanthraquinone (1 mol.) avec du brome (4 mol.) en tube scellé à 200° pendant 8 heures on obtient la 1,7 dibromanthraquinone. Elle constitue des aiguilles jaunes P F 220° se dissolvant en orangé dans l'acide sulfurique 96 %.

Dosage : 0,2341 gr. subst. ⟶ 0,2426 gr. Ag Br
calculé 43,72 % Br (Carius)
obtenu 44,1 % Br.

De même par l'élimination des groupes amino contre le brome d'après Sandmeyer dans la 1,7 diaminoanthraquinone on obtient la 1,7 dibromanthraquinone.

D'après une communication dans le Journal of chem. Society parue en août 1920, Surendra Nath Dar avait essayé de caractériser les produits se formant à la dinitration de l'anthraquinone par leur transformation en dibromanthraquinones en chauffant le produit brut de dinitration avec du brome à 250° en tube scellé. En elle-même, cette opération exécutée à si haute température ne parait pas favorable à une identification, car les transpositions sont rendues très probables. Il a réussi à séparer par cristallisations fractionnées de l'alcool deux produits. A l'un d'eux du P F 268° il assigne la constitution d'une 1,2 dibromanthraquinone. Or ce composé n'a pas la moindre ressemblence avec la 1,2 dibromanthraquinone préparée en partant de la 1 amino 2 bromanthraquinone. Il est très probable que Surendra a comparé sa dibromanthraquinone avec la dibromanthraquinone de Graebe et Liebermann et en a conclu par suite de l'analogie des P F leur identité. Or un mélange des 2 composés accuse un abaissement du P F de 40°. Nous n'avons pu poursuivre l'identification par suite du manque de produit. D'autre part il a isolé une dibromanthraquinone du P F 210° qu'il prétend être la 1,3 dibrom-

anthraquinone; en répétant son travail nous avons pu isoler un composé du P F 232° qui mélangée à la 1,3 dibromanthraquinone décrite précédemment, accuse un fort abaissement de P F.

Par contre ce produit possède toutes les propriétés de la 1,8 dibromanthraquinone. Mélangée avec la 1,8 dibromanthraquinone obtenue par l'action du brome sur la 1,8 disulfo-anthraquinone, on ne constate pas d'abaissement de P F. Sa solution dans l'acide sulfurique 96 % est orangée-jaune. Ce sont les propriétés de la 1,8 dibromanthraquinone.

Par cristallisations fractionnées du benzène Surendra a séparé un composé du P F 285° auquel il assigne la constitution d'une 2,6 dibromanthraquinone.

Dans ces mêmes conditions nous avons pu séparer un composé se retrouvant en notables quantités, du P F 292° qui est identique à la 1,5 dibromanthraquinone décrite précédemment, obtenue par l'action du brome sur la 1,5 disulfoanthraquinone.

Nous n'avons pu trouver de résidu insoluble dans le benzène qui d'après l'auteur aurait un P F $\geq$ 360°. Mais dans les eaux-mères de cristallisation on peut retrouver en notables quantités un produit du P F 230° qui a été identifié avec la 1,8 dibromanthraquinone. Il n'est pas sans intérêt de constater que Surendra néglige 20 % des produits de dinitration qui restent dissous dans l'acide sulfonitrique ayant servi à leur préparation. En considérant que d'après la communication ci-jointe sur la dinitration de l'anthraquinone, les isomères 1,5 et 1,8 se retrouvent chacun en quantité de 37 %, on voit que les chances sont petites de retrouver les autres isomères se trouvant en quantité plus faible.

Tableau des Dibromanthraquinones.

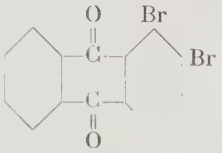
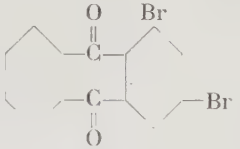
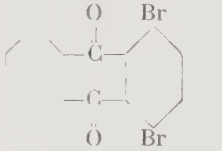
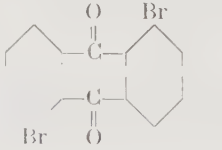
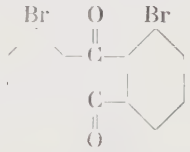
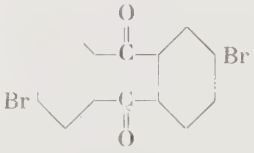
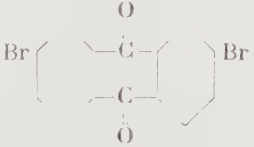
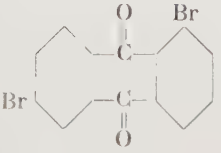
	P F	Soluble dans H_2SO_4 96 % avec coloration	Reprécipitée de sa solution sulfurique par l'eau	Autres réactions	*Découvertes par*
	223°	jaune-orangé	jaune très clair	se transforme par l'action de la chaux en alizarine	thèse, étude sur les dibromanthraquinones
	210°	jaune	jaune	se transforme par l'action de la chaux en purpuroxanthine	Ullmann et Eiser, BB 49, 2154
	281°	orangé	blanc	se transforme en alizarine par l'action de la potasse en fusion	thèse, étude sur les dibromanthraquinones, Grandmougin et Sack, d'après communication privée
	195°	jaune	orangé-jaune		thèse, étude sur les dibromanthraquinones
	292°	orangé	jaune		thèse et mentionnée par D P 205195

Tableau des Dibromanthraquinones.

	P F	Soluble dans H_2SO_4 96% avec coloration	Reprécipitée de sa solution sulfurique par l'eau	Autres réactions	*Découvertes par*
	232°	orangé-jaune	jaune		thèse
	289-290°	jaune	blanc	se transforme par l'action de la potasse caustique en flavo purpurine	Keuffler et Imhof, BB, 1904, 4707
	252°	orangé	blanc	se transforme par l'action de la potasse caustique en anthrapurpurine	thèse
	204°	jaune-orangé	jaune		thèse
	220°	orangé	jaune		thèse

CHAPITRE III

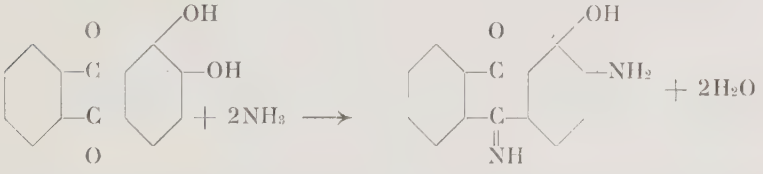
Les diaminoanthraquinones.

Toutes les dibromanthraquinones étant à présent décrites dans le deuxième chapitre, nous possédons les produits intermédiaires pour la synthèse des diaminoanthraquinones encore inconnues.

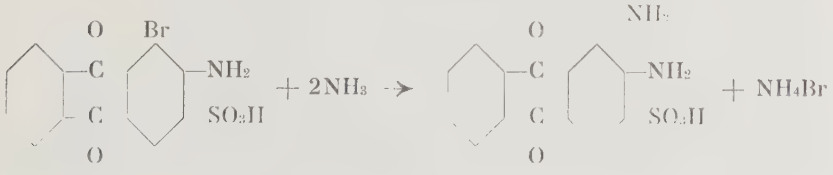
Ce chapitre en donne la description.

1.2 Diaminoanthraquinone.

On supposait avoir par l'action de l'ammoniaque sur l'alizarine la 1.2 diaminoanthraquinone. Nous savons actuellement que la réaction se passe dans le sens suivant (Noelting et Wortmann B B 37.638, Scholl et Parthey B B 39.1201).

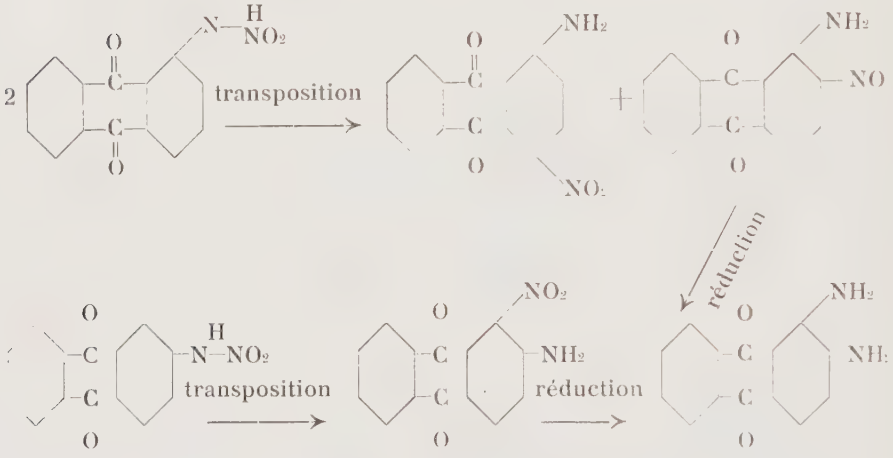


La 1.2 diaminoanthraquinone a été préparée récemment de diverses façons : d'après le brevet, D P 231091, par l'action de l'ammoniaque sur la 1 brome 2 amino, 3 sulfoanthraquinone à 100°.



Par désulforation au moyen de l'acide sulfurique 80 °/₀ on obtient la 1.2 diaminoanthraquinone.

De même on peut la préparer par la transposition et réduction de la 1 nitraminoanthraquinone ou de la 2 nitraminoanthraquinone en solution d'acide sulfurique (DP 259432 brevet français 450171) la réaction se passe dans l'ordre suivant



1.2 Phénylimidazolanthraquinone.

En chauffant la 1.2 diaminoanthraquinone avec le chlorure de benzoyle dans des solvants indifférents, par exemple le nitrobenzène, on obtient la *1.2 phénylimidazol anthraquinone ; partie expér.* On chaufle 1 heure au réfrigérant à reflux 5 gr. de 1.2 diaminoanthraquinone

20 » chlorure de benzoyle

50 » nitrobenzène.

Au refroidissement le produit de réaction se sépare en belles paillettes jaune-or qui purifiées par recristallisations du nitrobenzène ont le PF 235°.

Dosage :

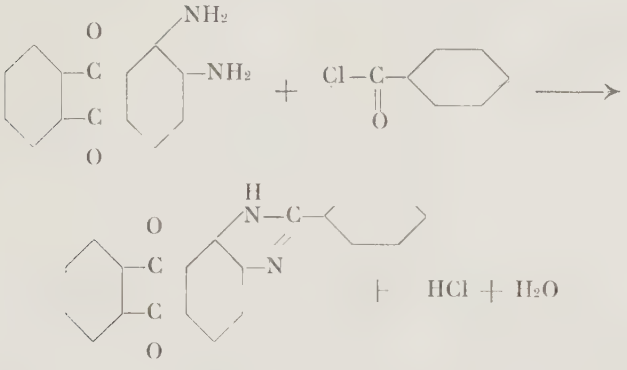
0.1506 gr. subst 0.0489 H_2O et 0.4282 gr. CO_2

trouvé 3.64 °/₀ H 77.56 °/₀ C 8.75 °/₀ N

calculé 3.73 — 77.77 — 8.64 —

le composé est soluble dans l'acide sulfurique 96 °/₀ avec une coloration jaune-orangée et n'est pas altéré en chauffant sa solution sulfurique à ébullition. De même l'alcali

50 °/₀ à chaud reste sans action hydrolysante. La réaction s'est donc passée dans l'ordre suivant :



Ce même composé paraît avoir été préparé et est mentionné dans les brevets 238981 —238982 et 217246 (Friedl. X 757).

1.2 Dibenzoyldiaminoanthraquinone.

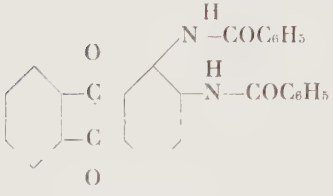
En traitant la 1.2 diaminoanthraquinone avec le chlorure de benzoyle en excès, en solution de diméthylaniline qui absorbe l'acide chlorhydrique formé, on obtient un composé très différent du précédent que nous avons identifié avec *la 1.2 dibenzoyldiaminoanthraquinone. Partie expérimentale.*

On chauffe 2 gr. de 1,2 diaminoanthraquinone avec 10 gr. de chlorure de benzoyle et 20 gr. de diméthylaniline pendant 1 heure au réfrigérant à reflux. La solution primitivement rouge passe au jaune. Après refroidissement on précipite le produit de réaction par l'addition de 2 volumes de benzène, filtre, lave à l'éther et cristallise de l'anisol. Il constitue de magnifiques aiguilles orangées du P F 355 °.

A froid, il se dissout en rouge dans l'acide sulfurique 96 °/₀ et se laisse reprécipiter sans altération par l'eau. En chauffant, par contre, la solution sulfurique se colore successivement en vert, rouge, rose et enfin olive qui est la coloration de la solution sulfurique de la 1.2 diaminoanthraquinone. Par addition d'eau et neutralisation de

l'acide par l'ammoniaque on précipite la 1.2 diamino-anthraquinone en flocons rouge-violacés, tandis que le benzoate d'ammonium reste en solution.

Dosage :

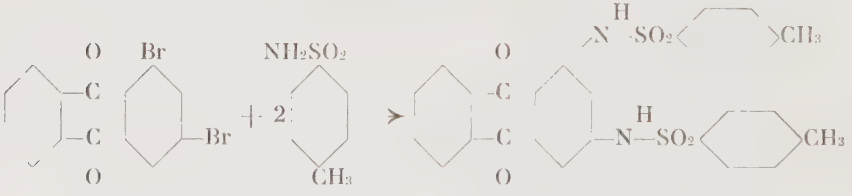


0,1450 gr subst. ⟶ 7,8 cm³ N
t=15° trouvé 6,24 % N
p=744 mm calculé 6,28 —

0.1169 gr. subst 0.0421 gr. H_2O et 0.3208 gr. CO_2
trouvé 74.9 % C 4.0 % H
calculé 75.3 — 4.05 —

Il est assez curieux de constater que l'acide sulfurique ne permet pas dans ces conditions de passer de la 1.2 dibenzoyldiaminoanthraquinone à la 1.2 phenylimidazolanthraquinone mais provoque une hydrolyse complète en acide benzoïque et 1.2 diaminoanthraquinone.

La *1.3 diaminoanthraquinone* inconnue jusqu'à présent peut s'obtenir en partant de la 1.3 dibromanthraquinone. En traitant celle-là par la p. toluènesulfamide, produit accessoire de la fabrication de la saccharine ; on obtient la condensation dans l'ordre suivant :



celle-ci par l'action de l'acide sulfurique subit l'hydrolyse en 1 mol. de 1.3 diaminoanthraquinone et 2 mol. d'acide p. toluènesulfonique.

Partie expérimentale :

on mélange bien 15 gr. 13 dibromanthraquinone
25 » K_2CO_3 anhydre
150 cm_3 de Nitrobenzène

ajoute 0.1—0.3 gr. de cuivre métallique et d'acétate de cuivre. On chauffe 6 heures avec réfrigérant à reflux au

bain d'huile. La masse primitivement orangée, dégage de l'acide carbonique qui donne souvent lieu à une forte mousse (produits anhydres !) et passe au rouge. Après refroidissement, on chasse le nitrobenzène à la vapeur d'eau et extrait le résidu brun à l'acide acétique cristall. au bouillon. L'extraction est assez lente. La première extraction donne, en général, des produits moins purs du P F 200 °, tandis que les extractions suivantes donnent un produit brun olive du P F 245 ° qui est pur. Cette 1.3 p. ditoluène sulfimidoanthraquinone se dissout à froid en orange-rouge dans l'acide sulfurique 96 °/₀.

L'hydrolyse se produit en chauffant 1 partie de 1.3 p. toluène sulfimidoanthraquinone avec 10 parties d'acide sulfurique 96 °/₀ pendant 1 heure au bain-marie. La solution passe au vert à mesure que la réaction se poursuit. On précipite la 1.3 diaminoanthraquinone formée, par addition d'eau et neutralisation de l'acide au moyen de l'ammoniaque en flocons rouge-brique qui filtrés et lavés ont le P F 275 °. On la purifie par cristallisation dans le nitrobenzène. Elle constitue des cristaux rouges d'un reflet noir du P F 290 ° facilement soluble dans la pyridine, très peu soluble à froid dans les autres solvants organiques habituels tels que le nitrobenzène, anisol, presque insoluble dans l'alcool et l'éther ; à chaud il est assez soluble dans le nitrobenzène avec coloration rouge. La solution dans l'acide sulfurique 96 °/₀ est verte.

Dosage :

0.0752 gr. de subst 8.0 cm_3 N

temp. 20 °, p = 745 m/m

calculé 11.77 °/₀ N obtenu 11.85 °/₀ N

1.3 Dibenzoyldiaminoanthraquinone : On chauffe 1 partie de 1.3 diaminoanthraquinone avec 8 parties de chlorure de benzoyle pendant 1 heure au réfrigérant. La 1.3, dibenzoyldiaminoanthraquinone cristallise à froid. Elle constitue des cristaux bruns du P F 300 °.

Dosage :

0.0810 gr. de subst 4.8 cm_3 N

T = 20 °

p — 744 m/m calculé 6.3 °/₀ N obtenu 6.6 °/₀ N.

Elle se dissout à froid en orangé dans l'acide sulfurique 96 %, à chaud elle est hydrolysé en 1.3 diaminoanthraquinone et acide benzoïque en donnant lieu à la coloration verte de la 1.3 diaminoanthraquinone dans l'acide sulfurique.

La *2.3 diaminoanthraquinone* : La nitration de la 2 aminoanthraquinone à fait l'objet d'études détaillées de la part des fabriques de matières colorantes et de Scholl. Par la nitration de l'uréthane on obtient un mélange de 2 amino 1 nitro et 2 amino 3 nitroanthraquinone (D P 1647410, Friedl. VIII 297). Par l'action de l'acide nitrique sur la 2 acetaminoanthraquinone on obtient la 1 nitro 2 acetaminoanthraquinone (B B 46, 1204). Par l'action de l'acide nitrique très concentré sur la 2 aminoanthraquinone on obtient la 1.3 dinitro 2 nitraminoanthraquinone (Scholl B B 37,4427). Par la nitration à — 5 ° de la 2 aminoanthraquinone en présence d'un excès d'acide sulfurique 100 % on obtient presque exclusivement la 2 amino 3 nitroanthraquinone.

Celle-ci se réduit aisément par le sulfure de sodium en 2.3 diaminoanthraquinone.

Partie expérimentale : On introduit 1 partie de 2 amino 3 nitroanthraquinone dans une solution bouillante de 4 parties de sulfure de sodium. Après avoir chauffé 1 heure à ébullition, la réduction est parfaite. On filtre, lave et sèche. On n'observe pas intermédiairement la forte coloration, due aux composés hydroxylaminiques.

Comme pour le cas de la 1.2 diaminoanthraquinone, la 2.3 diaminoanthraquinone fournit 2 composés par l'action du chlorure de benzoyle. Avec un solvant indifférent tel que le nitrobenzène on obtient la 2.3 *phénylimidazolanthraquinone.*

Partie expérimentale : On chauffe à ébullition 1 heure

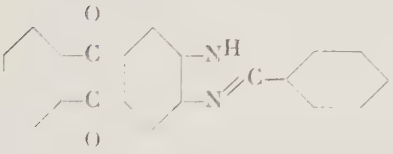
4 grammes 2.3 diaminoanthraquinone
25 » de nitrobenzène
20 » de chlorure de benzoyle

à froid le produit de réaction se sépare et peut être recristallisé dans le nitrobenzène. Il constitue de belles aiguilles or d'un P F ≻ 360 °; il se dissout en orangé dans

l'acide sulfurique 96 % et ne subit pas de changement en chauffant cette solution jusqu'à la température d'ébullition de l'acide sulfurique.

De même il résiste bien à l'action des alcalis concentrés.

Dosage :



0,1695 gr subst. → 13,1 cm³ N
t= 20° p = 742 mm

calculé 8,6 % N, obtenu 8,5 % N.

La 2.3 dibenzoyldiaminoanthraquinone.

En évitant la formation d'acide chlorhydrique par le choix de la diméthylaniline comme solvant on peut saisir dans les eaux-mères de cristallisation du produit de réaction, la *2.3 dibenzoyldiaminoanthraquinone.*

Partie expérimentale : On chauffe une heure au reflux

25 grammes de diméthylaniline
4 » de 2.3 diaminoanthraquinone
20 » de chlorure de benzoyle

après refroidissement, on précipite le produit de réaction par 10 volumes d'éther. Après 48 heures on filtre et cristallise dans l'anisol. Il se sépare la 2.3 phénylimidazolanthraquinone et les eaux-mères de cette cristallisation séparent après l'évaporation un composé orangé qui purifié par cristallisation, constitue des cristaux orangés du P F 315 °.

Il est soluble à froid dans l'acide sulfurique 96 % avec coloration jaune-claire. A chaud, la coloration passe de l'orangé-rouge au jaune-olive qui est celle de la solution sulfurique de la 2.3 diaminoanthraquinone. Par addition d'eau et neutralisation de l'acide par l'ammoniaque, on précipite la 2.3 diaminoanthraquinone en flocons rouges, tandis que le benzoate d'ammonium reste en solution. Toutes ces propriétés correspondent à celle d'une 2.3 dibenzoyldiaminoanthraquinone.

Dosage :

0.1400 gr. 7.7 cm_3 N T — 17°, p — 744 m/m

calculé 6.3 % N

obtenu 6.1 —

en traitant la 2.3 diaminoanthraquinone avec du chlorure de benzoyle en solution de pyridine on n'obtient que le dérivé imidazolique.

Partie expérimentale : On chauffe une heure au réfrigérant

2 gr. de 2.3 diaminoanthraquinone

15 » » pyridine

8 » » chlorure de benzoyle

après refroidissement, on verse dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, qui dissout la pyridine à l'état de son sel chlorhydrique. Le chlorure de benzoyle en excès est décomposé en acide benzoïque.

On filtre, lave à l'eau bouillante légèrement ammoniacale pour séparer l'acide benzoïque du dérivé anthraquinonique formé. Il est constitué uniquement de 2.3 phénylimidazolanthraquinone.

La *1.4 diaminoanthraquinone* a été préparée pour la première fois par Noelting et Wortmann (B B 39,638) par la nitration de l'1 acétylaminoanthraquinone, désacétylation et réduction de la 1 amino 4 nitroanthraquinone formée. Par l'action du chlorure de benzoyle sur la 1.4 diaminoanthraquinone en solution de nitrobenzène ou de diméthylaniline on obtient en très bons rendements la 1.4 dibenzoyldiaminoanthraquinone du P F 283 ° constituant des aiguilles rouges. Ce produit trouve une application industrielle comme colorant à cuve du nom « rouge Algol 5 G. »

Les 1.5 et 1.8 dibenzoyldiaminoanthraquinones ont été isolées et décrites par Noelting et Wortmann dans leur communications sur les diaminoanthraquinones (B B 39,638). Un an plus tard les établissements Bayer ont breveté des produits analogues (D P 226940, brevet Américain 972066) dans lesquels ils avaient reconnu des colorants à cuve de tout premier ordre.

La *2.6 diaminoanthraquinone* s'obtient d'après le brevet (D P 135 634, B. F. 318496) par l'action de l'ammoniaque sur la 2.6 disulfoanthraquinone. Plus tard on a augmenté les rendements en ajoutant des sels solubles de barium qui forment du sulfite de baryum insoluble, ou un oxydant, tel que l'arséniate pour éviter la formation de sulfite soluble qui agit à ces températures élevées en réduisant les groupes C O de la molécule anthraquinonique.

En traitant 10 gr. de 2.6 diaminoanthraquinone par 35 gr. de chlorure de benzoyle et 70 gr. de diméthylaniline pendant 1 heure au réfrigérant on obtient *le dérivé 2.6 dibenzoylé*, cristallisant à froid en belles paillettes jaune-vertes.

Par recristallisations du nitrobenzène on obtient la 2.6 dibenzoyldiaminoanthraquinone à l'état pur, P F 300°.

Dosage :

0.1032 gr. subst 5.7 cm_3 N
t — 17.2 ° p — 746 m/m calculé 6.28 °/₀ N
obtenu 6.30 —
0.1127 gr. subst 0.041 gr. H_2 O et 0.3157 gr. CO_2
calculé 4.05 °/₀ H 75.31 °/₀ C
obtenu 4.09 74.85 —

elle se dissout dans l'acide sulfurique 96 °/₀ à froid avec coloration jaune qui à chaud passe à l'olive-clair. Par addition d'eau et d'ammoniaque, on reprécipite de la 2.6 diaminoanthraquinone.

La *2.7 diaminoanthraquinone* préparée par Fritzsche et identifiée par MM. Noelting et Wortmann se transforme par l'action du chlorure de benzoyle en solution pyridinique ou de nitrobenzène aisément en 2.7 dibenzoyldiaminoanthraquinone d'après les méthodes indiquées précédemment ; à l'état purifié, elle constitue des aiguilles jaune-vertes, du P F 300 °, solubles dans l'acide sulfurique 96 °/₀ à froid avec coloration jaune orangée, à chaud avec coloration olive par suite de l'hydrolyse en acide benzoïque et 2.7 diaminoanthraquinone.

Dosage :
0.1195 gr. subst 7 cm_3 N
t — 20° p — 742 m/m
calculé 6.28 % N obtenu 6.5 % N.

La *1.6 diaminoanthraquinone* : La nitration du sel argentin (anthraquinone 2 sulfonate de sodium) a été étudiée par Clauss (BB 15. 1514). Il a obtenu un mélange de 1 nitro- 6 sulfoanthraquinone et 1 nitro- 7 sulfoanthraquinone.

La mobilité des substituants dans le groupe anthraquinonique est considérablement plus grande que dans les dérivés benzéniques et naphtaléniques.

1.6 diaminoanthraquinone : Moyennant cette mobilité des substituants de l'anthraquinone les 1 nitro- 6 sulfo- et 1 nitro- 7 sulfoanthraquinones se transforment par action de l'ammoniaque conc. à température élevée en diaminoanthraquinones correspondantes. Pour améliorer le rendement on ajoute un sel soluble de Ba.

Partie expérimentale : Dans un autoclave en fer on chauffe pendant 30 heures au bain d'huile à 230° 10 gr. de 1 nitro- 6 sulfoanthraquinone, 15 gr. de chlorure de baryum et 70 cm^3 d'ammoniaque 25 %.

Après refroidissement on filtre, lave le résidu à l'eau chaude sèche et extrait au nitrobenzène à ébullition. Par concentration de la solution et au refroidissement on obtient la 1.6 diaminoanthraquinone en belles paillettes rouges du P F 292° qui par diazotation et décomposition du diazo en solution aqueuse à chaud se laisse transformer en 1.6 dioxyanthraquinone. La 1.6 diaminoanthraquinone se dissout dans l'acide sulfurique 96 % avec coloration verte. Elle est très peu soluble à froid dans les solvants organiques habituels.

Dosage : 0.0837 gr. substance 8 cm^3 N
p — 737 m/m T — 20° calculé — 11.77 % N obtenu 11.98 % N.

En chauffant 1 p 1.6 diaminoanthraquinone avec
5 p d'anhydride acétique et
5 p d'acide acétique glacial

on obtient la *1.6 diacétyldiaminoanthraquinone,* formant des cristaux jaunes P F 295° solubles à froid dans l'acide sulfurique 96 % avec coloration jaune qui à chaud, passe au vert par suite de l'hydrolyse en 1.6 diaminoanthraquinone et acide acétique.

1.6 dibenzoyldiaminoanthraquinone.

Par l'action du chlorure de benzoyle sur la 1.6 diaminoanthraquinone en solutions pyridinique on obtient la 1.6 dibenzoyldiaminoanthraquinone, que l'on sépare en éliminant la pyridine par un acide et l'acide benzoïque, formé par la décomposition du chlorure de benzoyle, par l'ammoniaque, de la manière décrite précédemment. Purifiée par des cristallisations de l'anisol la 1.6 dibenzoyldiaminoanthraquinone constitue des cristaux orangés P F 275° se dissolvant à froid dans l'acide sulfurique en rouge, à chaud l'hydrolyse en 1.6 diaminoanthraquinone et acide benzoïque se manifeste par le changement de coloration en vert.

Dosage: 0.0770 gr. subst. 4.4 cm^3 N
T — 20° p, — 744 $^m/_m$, calculé — 6.28 % N
obtenu 6.4 % N.

La *1,7 diaminoanthraquinone* s'obtient de façon identique à la 1.6 diaminoanthraquinone. On part de la 1 nitro- 7 sulfoanthraquinone, étudiée par Clauss, que l'on chauffe à l'ammoniaque concentré à 230°.

Elle constitue des aiguilles rouges du P F 290° se dissolvant dans l'acide sulfurique 96 % en jaune-vert.

Par diazotation et décomposition du diazo à chaud on obtient la 1.7 dioxyanthraquinone.

Dosage: 0.0996 subst. 10.7 cm^3 N
p — 737 $^m/_m$, T — 20°, calculé 11.77 % N, obtenu 11.9 %.

Par l'action de l'anhydride acétique sur la 1.7 diaminoanthraquinone on obtient son *dérivé diacétylé* constituant des cristaux jaunes P F 283° se dissolvant en jaune dans l'acide sulfurique 96 %.

Dosage : Microanalytique
11.63 mgr. de subst. 0.9 cm^3 N
T — 20° p, — 744 m/m, calculé 8.7 % N, obtenu 8.6 % N.

En traitant la 1.7 diaminoanthraquinone au chlorure de benzoyle en solution nitrobenzénique pendant 1 heure au bouillon on obtient la *1,7 dibenzoyldiaminoanthraquinone* qui se sépare à froid en beaux cristaux olives, P F 325°, se dissolvant en orangé dans l'acide sulfurique 96 % à froid. A chaud l'hydrolyse en 1.7 diaminoanthraquinone et acide benzoïque se manifeste par le changement de coloration de l'orangé en jaune-vert.

Dosage : microanalytique 14.16 mgr. subst. 0.83 cm^3 N
T — 20°, p — 745 m/m, calculé 6.28 % N, obtenu 6.5 % N.

La 1 benzoylaminoanthraquinone préparée par la benzoylation de la 1 aminoanthraquinone est un colorant à cuve commercial connu sous le nom Jaune Algol W G et Jaune Leucol G (Br. F. 400653, D P 225232).

Comme la mononitration de l'anthraquinone conduit presque uniquement à la 1 nitroanthraquinone, on prépare la 2 aminoanthraquinone par l'action de l'ammoniaque sur la 2 sulfoanthraquinone.

Par la benzoylation en solution de nitrobenzène on obtient le dérivé 2 monobenzoylé constituant des cristaux jaune — olives du P F 222°.

Dosage : 0.1341 gr. subst. 5.2 cm^3 N
T — 17.2° p — 746 m/m
0.1313 gr. subst. 0.0482 gr. H^2O et 0.3710 gr. CO^2
calculé 4.28 % N 77.04 % C 4.01 % H
obtenu 4.41 - - 77.08 - - 4.10 - -.

Ce même composé est obtenu d'après le brevet D P 243490 par l'action de l'acide benzoïque sur l'anthraquinonyl 2 isocyanate.

L'application des dérivés benzoylés des aminoanthraquinones en teinture sur coton : Vu leur insolubilité dans l'eau, les dérivés ci-mentionnés ne sont pas applicables tels quels en teinture, mais exigent une solubilisation par leur transformation en dérivés leuco. .

Celle-ci s'effectue pratiquement par l'hydrosulfite de soude en milieu alcalin d'après la réaction suivante

La teinture a été effectuée sur 3 gr. de coton avec 5% c.-à.-d. 150 mgr. de colorant sur un bain composé de 70 cm^3 d'une solution de 10% de sel marin, 2 cm^3 de soude caustique 50% et 3 gr. d'hydrosulfite de soude.

On immerge l'échevette bien humectée dans le bain de teinture à 80°. On maneuvre pendant 1 heure à cette température, refroidit, exprime, rince à l'eau froide, exprime et laisse exposée à l'air pour permettre l'oxydation. Après quelques heures on savonne et sèche.

Le tableau ci-joint illustre les résultats de la teinture.

On constate la différence remarquable entre l'intensité de nuance de l' 1 et de la 2 benzoylaminoanthraquinone.

Pourtant les 2 composés ont la même affinité à l'état réduit sur le coton.

Les 1.2 et 2.3 dibenzoyldiaminoanthraquinones ne se laissent pas réduire, ni en solution aqueuse ni en solution résorcinique. De même l'action de sodium métallique reste sans action sur elles en un milieu se composant de parties égales d'anisol et d'alcool.

L'isomère 1.4 déja fortement coloré, forme une cuve violette qui teint le coton dans la même couleur. A l'air, le dérivé leuco s'oxyde sur la fibre en rouge.

La 1.3 dibenzoyldiaminoanthraquinone à l'état réduit, teint le coton en violet qui passe à l'air en olive.

Dans la comparaison avec les nuances obtenues par les autres isomères, il faudra tenir compte que la teinture de la 1.3 dibenzoyldiaminoanthraquinone n'a été effectuée que dans la concentration de 1%.

La 1.2 phénylimidazolanthraquinone forme une cuve orangée et teint le coton dans la même nuance à l'état

réduit. Par oxydation la couleur passe à un jaune vif, intense très solide.

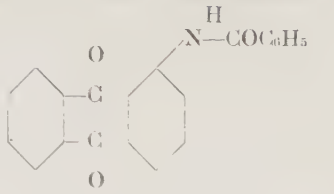
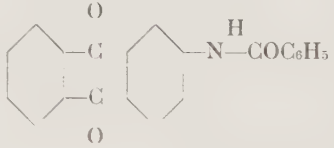
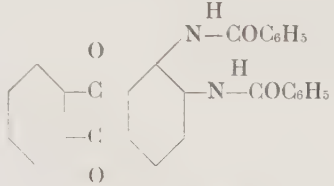
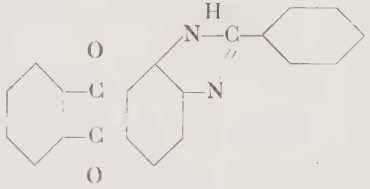
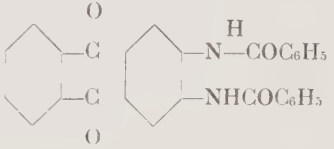
La 2.3 phénylimidazolanthraquinone ne se laisse pas réduire dans ces mêmes conditions vu l'insolubilité de son dérivé leuco. On dissout le colorant dans 20 gr. de résorcine fondue, ajoute 20 cm^3 de soude caustique 50% de sorte qu'une partie du colorant est précipitée en flocons. On ajoute alors la quantité nécessaire d'hydrosulfite de soude. Il se produit rapidement la coloration verte de la 2.3 phénylimidazolanthrahydroquinone. On dilue de 50 cm^3 d'eau et teint dans les conditions habituelles.

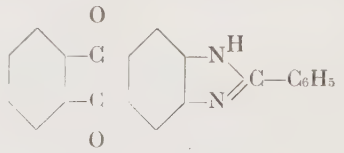
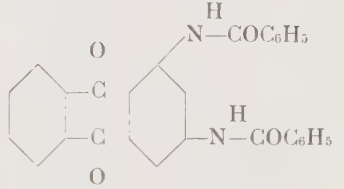
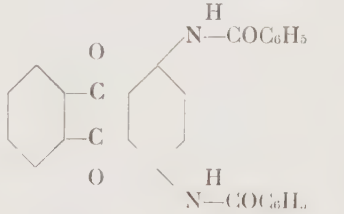
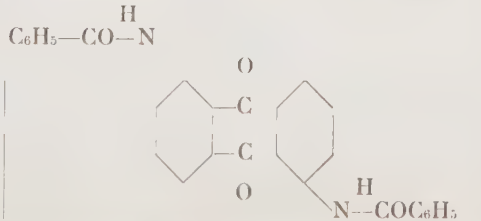
A la place de la résorcine on peut également se servir du « sel à solution » qui est le produit résultant de l'action de l'acide sulfanilique sur le chlorure de benzyle.

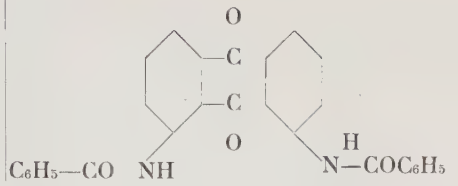
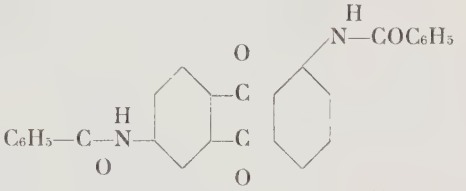
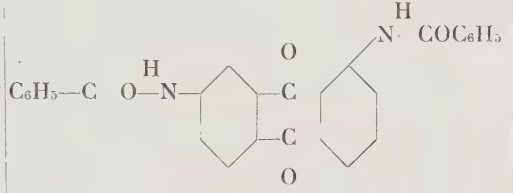
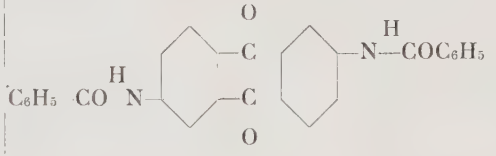
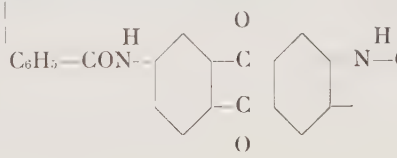
Il lui revient la composition suivante

L'expérience a démontré qu'il exerce une action solubilisante sur les dérivés leuco des colorants à cuve sans qu'on en connaisse la cause.

Les dibenzoyldiaminoanthraquinones hétéronucléaires se comportent d'une façon identique à la 1 benzoylaminoanthraquinone dans la teinture. Le tableau illustre leurs propriétés.

Se dissout dans H_2SO_4, 96 % avec coloration	Reprécipité par l'eau en flocons de couleur	Constitution	Colorant en nature finement pulvérisé	Couleur de la cuve	Teinte produite sur coton
orangé	jaune		jaune	rouge-cerise	jaune
jaune-olive	olive très clair		olive	rouge	très faible jaune
orangé passant rapidement au vert par l'hydrolyse	orangé		orangé	ne s'est pas laissé réduire	
orangé	jaune canari		jaune clair	rouge	vif jaune verdâtre
orangé passant rapidement au vert par l'hydrolyse	orangé clair		orangé clair	ne s'est pas laissé réduire	

Se dissout dans H_2SO_4, 96 % avec coloration	Reprécipité par l'eau en flocons de couleur	Constitution	Colorant en nature finement pulvérisé	Couleur de la cuve	Teinte produite sur coton
orangé	jaune très clair		olive	vert	faible olive
orangé-rouge	jaune		brun	violet	1 % olive
rouge-grenat	rouge		rouge	violet	rouge
orangé-rouge	orangé-jaune		orangé-jaune	rouge violet	jaune-orangé

Se dissout dans H_2SO_4, 96 % avec coloration	Reprécipité par l'eau en flocons de couleur	Constitution	Colorant en nature finement pulvérisé	Couleur de la cuve	Teinte produite sur coton
rouge	orangé-jaune		orangé-jaune	rouge violet	orangé jaune
rouge	jaune (orangé)		jaune-orangé	rouge	jaune (orangé)
orangé	jaune- (orangé		jaune clair	rouge	jaune (orangé)
jaune-orangé	jaune très clair		olive clair	rouge	très faible jaune
← orangé	jaune clair		olive clair	rouge	faible jaune

CHAPITRE IV

Considérations sur la théorie de la teinture des colorants à cuve.

Avant de donner les résultats et les conclusions concernant les propriétés tinctoriales des colorants nouvellement préparés, nous croyons utile de développer quelques considérations sur la théorie de la teinture des colorants à cuve et profitons de cette occasion pour exposer la conception que nous avons sur les phénomènes qui s'y produisent.

Rappelons d'abord sommairement que quelque soit le principe théorique qui intervienne en teinture, il est indispensable que la matière colorante pénètre intimement dans la fibre, en d'autres termes que la matière colorante ou ses parties constituantes soient dissoutes au moment de la fixation. Les matières colorantes insolubles comme les colorants à cuve ou les colorants sulfurés occupent pour cette raison une place spéciale quant à la manière de les teindre. Nous les teignons en les mettant préalablement en solution par une réduction en milieu alcalin qui les transforme en dérivés solubles dans l'eau sous forme de sel alcalin ou alcalino-terreux.

Nous constatons que tous les colorants à cuve n'acquièrent des propriétés tinctoriales que passagèrement à l'état de dérivés réduits. Si l'on examine de plus près cette teinture on l'assimile aisément à une teinture directe. Comme dans celle-ci, l'intensité de la nuance dépend de la durée de l'immersion de la fibre dans le bain, et nous devons admettre qu'il existe entre fibre et dérivé réduit du colorant outre de simples forces d'adhésion, l'intervention de phénomènes soit d'une solution solide (théorie de Witt) soit de colloïdité et d'adsorption ou encore de forces chimiques. Peut-être est-on dans le vrai en admettant l'existence simultanée de tous ces phénomènes.

Nous ajouterons à ces considérations *générales* et *connues*, qu'en supposant une intervention de forces chimiques il est évident qu'elle résulte du concours de groupements fonctionnels et de la part du colorant et de la part de la fibre, et ce n'est que la réduction solubilisante qui doterait la matière colorante d'un groupement atomique lui conférant des propriétés tinctoriales et de l'affinité pour le textile. Ce groupement atomique, dénommé « fibraffine » par M. Battegay, existerait évidemment dans toute matière colorante fixée *chimiquement* et résulterait en général du concours des groupements chromophores, auxochromes et salifiables renfermés dans la molécule du colorant.

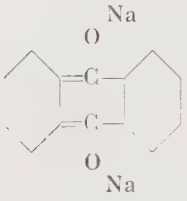
Alors que dans le cas des teintures à base de colorants directs habituels les forces attractives pendant la teinture et les forces qui fixent définitivement la matière colorante se confondent, la fixation des colorants à cuve est encore le résultat d'une oxydation ultérieure. (Dans le cas de l'indigo, le déverdissage). La fibre teinte présente le colorant à cuve avec sa couleur et son insolubilité primitives. On est évidemment tenté d'attribuer cette fixation à l'insolubilité et à l'inertie du colorant simplement inséré mécaniquement dans les cellules de la fibre cellulosique. Cette manière d'envisager la fixation des colorants à cuve, qui est appuyée, il est vrai, par la possibilité de pouvoir les retirer intégralement au coton par des dissolvants appropriés (acide acétique glacial, anisol etc...) n'exclue cependant nullement l'interprétation de certains adeptes de la conception colloïdale. Ceux-ci voient dans la fixation de l'indigo p. ex. le jeu de forces attractives entre colloïdes[1]).

Dans la présente étude nous avons étudié, en particulier, les colorants à cuve de la série anthraquinonique qui sont les Acylaminoanthraquinones et dont un certain nombre est mis en vente par la maison Bayer et C^ie^ sous la désignation de colorants Algols.

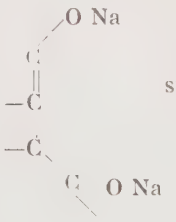
---

[1]) Nous rendons cependant attentif sur les travaux de Möhlau (1903, Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 2,25) qui établit une différence considérable de solidité entre indigo teint par l'action colloïdale et l'indigo teint en cuve.

Nous relevons d'abord le fait que la substance mère, l'anthraquinone elle-même ainsi que ses dérivés aminés et hydroxylés sont parfaitement cuvables, qu'ils peuvent donc être transformés par réduction en dérivés solubles dans l'alcali, mais sans acquérir pour cela de l'affinité pour les fibres textiles. (Seer et Weitzenbœck M. f. Ch. 1910/374). Nous obtenons par la réduction alcaline les sels alcalins de l'anthrahydroquinone.



sans que dans ce cas le radical

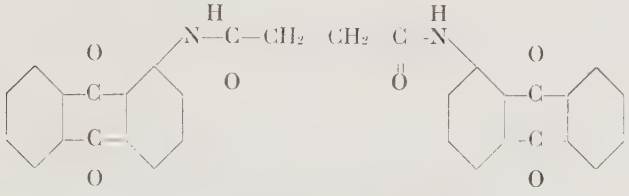


suscite des propriétés tinctoriales

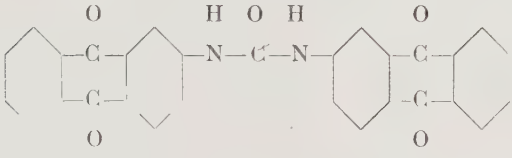
Dans une étude sur les colorants à cuve dérivés des aminoanthraquinones MM. Grandmougin et Schiaparelli (Thèse Schiaparelli, soutenue à la faculté des sciences de Toulouse, novembre 1913) soulèvent cette même constatation. En examinant les couleurs Algol employées industriellement au point de vue de leur constitution et de leurs propriétés tinctoriales, ils mettent en évidence les parties essentielles des brevets se rapportant à ces colorants. Ils vérifient en particulier le fait que l'acylation des groupes amino dans les amino- et amino-oxyanthraquinones peut conférer à leurs cuves des propriétés tinctoriales. D'après les brevets en question il s'agit des groupes formyl, acétyl, benzoyl, succinyl et des radicaux des acides adipique, maléïque, sébacique, diglycolique, phtalique, salicylique, hexahydrobenzoique etc.

Pour obtenir des colorants à cuve sur coton il faut cependant que le groupe acide soit à molécule assez grande, comme c'est le cas pour le groupe benzoyl et ses dérivés (chlorés, nitrés, methoxylés etc.) ou qu'il donne une constitution symétrique à la molécule du colorant à cuve. Cette symétrie expliquerait les propriétés tinctoriales

de la succinyl α aminoanthraquinone, répondant au Jaune Algol 3 G, et de l'urée de la β aminoanthraquinone, mise en vente sous le nom de Jaune Hélindone 3 G N (Hœchst).



Jaune Algol 3G



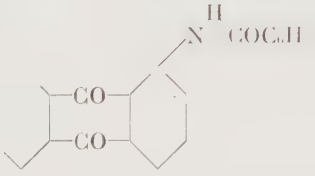
Jaune Hélindone 3G N

Les dérivés acétylés et formylés des aminoanthraquinones mentionnés dans le D P 226940 (Bayer), donc à molécule plus petite, ne possèdent en général pas d'affinité pour la fibre végétale. Le mémoire descriptif du brevet en question les préconise comme colorants à cuve pour laine.

Est-il à présent effectivement admissible de tirer des conclusions pour une théorie définitive de la teinture des colorants à cuve sur coton, en se rapportant à la grandeur de la molécule ou à sa symétrie ?

MM. Grandmougin et Schiaparelli énumèrent les difficultés à ce sujet et rappellent que, si dans le cas des colorants directs habituels pour coton, la grandeur de la molécule et leur symétrie exaltent en général l'affinité du colorant pour la fibre végétale, ces facteurs ne constituent cependant pas des conditions essentielles. Il est assez tentant, il est vrai, de supposer que les Acylaminoanthraquinones passent, grâce à leur molécule très grande, en une cuve colloïdale, favorable à une adsorbtion par les fibres, également de caractère colloidal.

Dans l'α monobenzoylaminoanthraquinone (Jaune Leucol G) l'on ne peut guère envisager un édifice moléculaire symétrique.



L'importance attribuée à la constitution symétrique de la molécule[1]) des colorants directs pour coton a été du reste certainement exagérée.

Les 2 monobenzoylaminoanthraquinones isomères ainsi que les 10 différentes dibenzoyldiaminoanthraquinones présentant des exemples de grandeur moléculaire invariable, et où la constellation des groupements essentiels crée des édifices moléculaires symétriques et asymétriques, nous avons un matériel particulièrement avantageux pour l'étude comparative des propriétés tinctoriales des colorants à cuve.

En comparant les résultats des expériences tinctoriales réunies dans le tableau, l'intensité de la nuance dans le cas de teintes rapprochées ne permet pas à elle seule de porter un jugement sur l'affinité du colorant pour la fibre; car en effet, le dérivé α monobenzoylaminé, précipité de sa solution sulfurique par l'eau constitue des flocons jaune-canari, alors que son isomère β est presque blanc, et l'investigation quantitative, retirant le colorant du coton au moyen de dissolvants organiques, nous renseigne que les teintures adéquates d'α et de β benzoylaminoanthraquinones ont permis à la fibre végétale de retirer à la cuve des quantités de colorants très rapprochées.

Quoique la β benzoylaminoanthraquinone ne donne en apparence qu'une très faible teinture, nous n'avons qu'une différence de nuance présentée par les deux teintures des monobenzoylaminoanthraquinones, qui ne réside donc pas dans l'affinité mais dans la coloration des colorants eux-mêmes. Cela nous a amenés à mettre

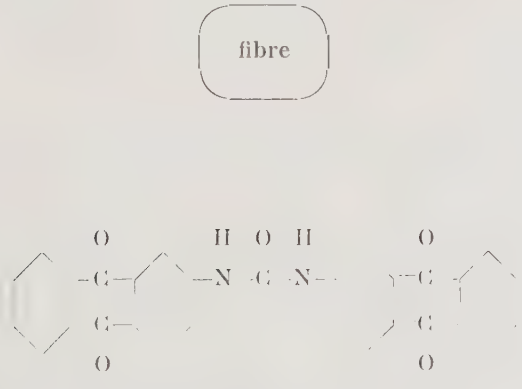
[1]) Des travaux en cours à notre institut semblent le démontrer.

encore particulièrement en évidence, combien cette coloration est influencée par la constellation des groupes benzoylaminés dans la molécule anthraquinonique. (Chapitre V).

Nous avons enfin fait les constatations suivantes: En essayant de séparer l'α benzoylaminoanthraquinone du coton au moyen de l'anisol, qui constitue un excellent dissolvant pour cette matière colorante en nature, il nous a été impossible de retirer quantitativement le colorant du coton, malgré l'emploi réitéré de forts excès de ce dissolvant. Cette séparation ne nous a réussi que par la pyridine.

La β benzoylaminoanthraquinone se comporte de la même façon seulement sous une forme moins évidente due à sa faible coloration. Peut-on en conclure l'existence de forces attractives particulières entre coton et ces deux colorants?

Nous ne le croyons guère et surtout que la répétition critique de l'expérience avec le jaune Hélindone 3 G N, signalée par K. Gebhardt n'est pas en faveur d'une réponse affirmative (Chem. Zeitung 1913, 765). Cet auteur constate que le jaune Hélindone 3 G N fixé sur coton, se colore en brun avec de la soude caustique alors qu'en nature il y est réfractaire. Il en déduit l'existence d'une combinaison chimique entre fibre végétale et colorant à cuve et essaye même d'assigner une formule constitutionnelle à cette combinaison.



Nous attribuons au contraire cette réaction présentée par la soude caustique tout simplement à l'état de fine

division présenté par le colorant. Nous appuyons cette affirmation expérimentalement.

En effet la dissolution du jaune Hélindone 3 G N dans l'anisol donne avec l'alcoolat de sodium immédiatement et à froid la même coloration rouge-brune et même l'Hélindone en nature donne cette réaction avec l'alcoolat de sodium, qui disparait comme sur le tissu teint par une addition d'eau, hydrolysant le sel sodique formé.

L'on pourrait peut-être enfin alléguer en faveur de l'absence d'une combinaison chimique entre fibre et colorant le fait qu'en général les teintes produites sur fibre par les colorants à cuve sont identiques aux nuances des colorants précipités de leur solution sulfurique par l'eau.

Afin de nous rendre compte, si la différence de nuance présentée par les 2 monobenzoylaminoanthraquinones sur fibre est due à une différence d'affinité ou de coloration, nous procédons à un dosage de ces colorants sur fibre par extraction.

Extraction de colorants sur fibre par des solvants organiques.

1) Monobenzoylaminoanthraquinones.

5 gr. de coton teint avec 12% de colorant dans les conditions normales, sont soumis à l'extraction par un mélange de

90% d'anisol et 10% de pyridine.[1])

En évaporant le solvant on récupère

0.0414 gr. de β monobenzoylaminoanthraquinone

0.0455 gr. de α.

Un échantillon de coton blanc, soumis à l'extraction, cède

0.0040 gr. de produits récupérables après évaporation de la pyridine.

---

[1]) L'extraction n'étant pas quantitative elle n'est que comparative.

2) Dibenzoylaminoanthraquinones.

En soumettant à l'extraction par la pyridine des échantillons identiques de coton teints en 1.5 et 2.7 dibenzoylaminoanthraquinones on récupère à l'évaporation de la pyridine

0.0770 gr. de 1.5 dibenzoyldiaminoanthraquinone

0.0750 gr. de 2.7.

Un échantillon de coton non teint, cède dans les mêmes conditions 0.0170 gr. de produits solubles dans la pyridine.

Ces essais démontrent que la fibraffinité dans le cas des dérivés benzoylés des aminoanthraquinones ne dépend pas de la constellation des substituants dans la molécule anthraquinonique et que les isomères peu colorées se fixent dans les mêmes proportions que les isomères de nuance plus foncée.

CHAPITRE V

Conclusions.

La comparaison des 2 monobenzoylaminoanthraquinones α et β frappe par la différence de la coloration et surtout de l'intensité de ces 2 isomères. Cette différence de la coloration s'étend apparemment d'une façon générale sur tout les dérivés monosubstitués de l'anthraquinone. Nous constatons ainsi que les dérivés α et β des composés suivants, présentent des intensités de nuance en faveur des dérivés α. En d'autres termes les dérivés substitués en α, sont capables de déplacer plus fortement que les dérivés β la région de l'absorbtion sélective du spectre de la lumière dans le sens ultra-violet → infrarouge.

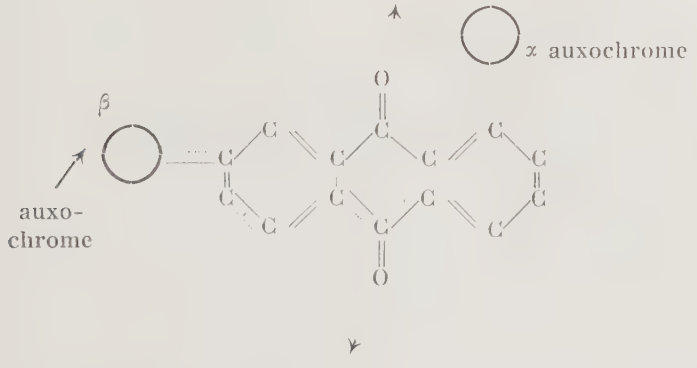
substituant	dérivé α	dérivé β
NH_2	rouge	orangé
Cl	jaune-clair	blanc
Br	jaune	jaune-clair
OH	jaune	jaune-clair.

Supposant que cette absorption sélective est due à l'existence et au concours des groupements chromophores et auxochromes de la molécule anthraquinonique nous concluons que les substituants en général, et les groupes auxochromes, en particulier, en position ortho par rapport au radical chromophore C = O, sont optiquement plus efficaces que quand ils se trouvent en position meta.

Conformément aux travaux de M[r] Staudinger[1]) et d'autres auteurs, le groupement auxochrome intervient aussi chimiquement d'une manière caractéristique. L'auteur precité a demontré cette influence par des expériences

[1]) Staudinger A, 356,51 — 380,278 — 384,38.

quantitatives. Ainsi le pouvoir additionnel de la double liaison du carbone qui est relié au groupement auxochrome, et par répercussion le pouvoir additionnel de toutes les doubles liaisons qui sont en constellation conjuguée avec elle, est notablement accentuée. Par le jeu de cette action, le groupement chromophore carbonyl dans les dérivés d'anthraquinone prend un caractère particulièrement non saturé quand le substituant auxochrome est en position ortho.



Dans les dérivés β, par contre, le groupe auxochrome ne peut collaborer avec le groupement chromophore le plus rapproché. Il n'influence que le groupement C O le plus éloigné.

Nous observons ensuite qu'un deuxième substituant dans le même noyau augmente considérablement la couleur, tandis que, répartis sur les deux noyaux, les deux substituants exercent leur influence dans une mesure plus faible. Néanmoins aussi dans le dernier cas, la coloration est plus puissante que dans les dérivés monosubstitués.

Influence de 2 substituants sur l'anthraquinone :

substituants en position (α α)	1.4	1.5	1.8
NH_2	violet	rouge	rouge
Br	orangé	jaune	jaune
NH COC_6H_5	rouge	jaune-orangé	jaune-orangé
OH	rouge	jaune	jaune

substituants en position (α β)	12	13	16	17
NH_2	rouge-violacé	rouge-brique	orangé-rouge	orangé-rouge
OH	orangé	jaune	jaune-clair	jaune-clair
NH COC $_6H_5$	orangé	brun	jaune-orangé	jaune-orangé

substituants en position (β β)	23	26	27
NH_2	grenat	rouge-orangé	rouge-orangé
OH	jaune	jaune-clair	jaune-clair
Br	jaune	jaune-clair	jaune-clair
NH COC $_6H_5$	orangé	jaune-olive	jaune-olive

Dans les dérivés bisubstitués hétéronucléaires l'action des substituants est d'autant plus forte qu'ils sont plus rapprochés du même groupe carbonyl. Ainsi la 1.5 dibenzoyldiaminoanthraquinone est moins colorée que la 1.8 dibenzoyldiaminoanthraquinone, le dérivé 2.6 dibenzoyldiaminé est moins coloré que le dérivé 2.7 et le dérivé 1.6 est moins coloré que le dérivé 1.7.

Les composés avec un groupe imidazol occupent une place spéciale. En effet, la 1.2 dibenzoyldiaminoanthraquinone est orangée, tandis que la 1.2 phénylimidazolanthraquinone est jaune. Cette même différence se retrouve dans la position 2.3. La 2.3 dibenzoyldiaminoanthraquinone est orangée, tandis que la 2.3 phénylimidazolanthraquinone n'est qu'un jaune-olive très clair. L'expérience nous démontre donc que la formation d'un cycle diminue la coloration c.-à.-d. que les valences partielles des substituants cyclisés se saturant entre elles, n'exercent qu'une faible action sur les groupes cétoniques.

TABLEAU DES COMPOSÉS
NOUVEAUX DÉCRITS DANS LE PRÉSENT TRAVAIL

CHAPITRE II

Les dérivés bromés de l'anthraquinone.

1) 1,2 dibromanthraquinone
2) 2,3 »
3) 1,4 »
4) 1,5 »
5) 1,8 »
6) 1,6 »
7) 1,7 »
8) 2,7 »

CHAPITRE III

Les diaminoanthraquinones.

1) 1,3 diaminoanthraquinone
2) 1,3 disulfotolyldiaminoanthraquinone
3) 1,3 dibenzoyldiaminoanthraquinone
4) 1,6 diaminoanthraquinone
5) 1,6 diacétyldiaminoanthraquinone
6) 1,6 dibenzoyldiaminoanthraquinone
7) 1,7 diaminoanthraquinone
8) 1,7 diacétyldiaminoanthraquinone
9) 1,7 dibenzoyldiaminoanthraquinone
10) 1,2 phénylimidazolanthraquinone
11) 1,2 dibenzoyldiaminoanthraquinone
12) 2,3 phénylimidazolanthraquinone
13) 2,3 dibenzoyldiaminoanthraquinone
14) 2,6 »
15) 2,7 »

TABLE DES MATIÈRES

pages

Introduction 7

CHAPITRE I

Etude sur la dinitration de l'anthraquinone 9

CHAPITRE II

Les dérivés bromés de l'anthraquinone 14
La bromuration directe de l'anthraquinone 14
La dibromanthraquinone de Graebe et Liebermann 15
La 2,6 dibromanthraquinone 18
La 1,2 » 19
La 1,3 » 20
La 2,3 » 21
La 1,4 » 22
La 1,5 » 25
La 1,8 » 26
La 2,7 » 26
La 1,6 » 28
La 1,7 » 29
Etude critique des travaux de Surendra Nath Dar 29
Tableau des dibromanthraquinones ..... 31—32

CHAPITRE III

Les diaminoanthraquinones 33
La 1,2 diaminoanthraquinone 33
La 1,2 phénylimidazolanthraquinone 34
La 1,2 dibenzoyldiaminoanthraquinone 35
La 1,3 diaminoanthraquinone 36
La 1,3 disulfotolyldiaminothraquinone 36
La 1,3 dibenzoyldiaminoanthraquinone 37
La 2,3 diaminoanthraquinone 38
La 2,3 phénylimidazolanthraquinone 38
La 2,3 dibenzoyldiaminoanthraquinone 39
La 1,4 diaminoanthraquinone 40
La 2,6 diaminoanthraquinone 41
La 2,6 dibenzoyldiaminoanthraquinone 41
La 2,7 diaminoanthraquinone 41
La 1,6 diaminoanthraquinone 42
La 1,6 dibenzoyldiaminoanthraquinone 43

pages

La 1,7 diaminoanthraquinone 43
La 1,7 dibenzoyldiaminoanthraquinone 44
L'application des dérivés benzoylés des aminoanthraquinones en teinture sur coton 44
Tableau des diaminoanthraquinones ..... 47—49

CHAPITRE IV

Considérations sur la théorie de la teinture des colorants à cuve 50
Extraction de colorants sur fibre par des solvants organiques 56

CHAPITRE V

Conclusions 58
Tableau des composés nouveaux décrits dans le présent travail 61

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

L'Ammoniaque synthétique.

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 18 mai 1921.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

E. BATAILLON.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 25 mai 1921.

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg :

S. CHARLÉTY.